N° D'ORDRE 259 ANNÉE 1974

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CHAUCHARD
Maître-Assistant à l'Université Claude-Bernard

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A L'ÉTUDE DES INTERACTIONS ENTRE LE POLYTÉRÉPHTALATE D'ÉTHYLÈNE-GLYCOL ET DIFFÉRENTS SOLVANTS

Soutenue le 16 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. GAUTHIER... *Président*
C. EYRAUD.....
G. VALLET..... *Examinateurs*
P. ROCHAS.....
B. CHABERT....

N° D'ORDRE 259 ANNÉE 1974

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CHAUCHARD
Maître-Assistant à l'Université Claude-Bernard

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A L'ÉTUDE DES INTERACTIONS ENTRE LE POLYTÉRÉPHTALATE D'ÉTHYLÈNE-GLYCOL ET DIFFÉRENTS SOLVANTS

Soutenue le 16 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. GAUTHIER... *Président*
C. EYRAUD.....
G. VALLET..... *Examinateurs*
P. ROCHAS.....
B. CHABERT....

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON I

Président : Mr le Pr J. BOIDIN

Premier Vice-Président : Mr le Pr R. TOURAINE

Deuxième Vice-Président : Mr P. PONCET, Maître-assistant

Troisième Vice-Président : Mr C. BADOR, étudiant

Secrétaire Général de l'Université : Mr J. RAMBAUD, administrateur civ

Unités d'Enseignement et de Recherche (U.E.R)

U.E.R. médicale GRANGE BLANCHE	Mr le Pr D. GERMAIN
U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL	Mr le Pr C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-NORD	Mr le Pr J.P. GARIN
U.E.R. médicale SUD-OUEST	Mr le Pr J. ROBERT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	Mr le Pr M. CARRAZ
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	Mr A. MORGON Maître de Conférences
U.E.R. de Biologie Humaine	Mr le Pr J.C. CZYBA
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	Mr A. MILLON, Professeur d'E.P
U.E.R. des Sciences Odontologiques	Mr le Dr R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	Mr le Pr G. MAURY
U.E.R. de Physique	Mr le Pr R. UZAN
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mr le Pr J. HUET
U.E.R. des Sciences de la Nature	Mr le Pr J. BRUN
U.E.R. de Sciences Physiologiques	Mr R. FONTANGES Maître de Conférences
U.E.R. de Physique nucléaire	Mr le Pr A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	Mr le Pr J. MATHIEU
Observatoire de LYON	Mr le Pr J.H. BIGAY
I.U.T . I	Mr le Pr B. POUYET
I.U.T. II	Mr J. GALLET, Directeur ENSAM

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544714_0009

A V A N T - P R O P O S

Nous tenons à exprimer notre très vive gratitude à Monsieur le Professeur J. GAUTHIER pour nous avoir accueilli dans son laboratoire où a été effectuée la majeure partie du travail exposé dans ce mémoire.
Qu'il trouve ici nos remerciements les plus sincères pour les conseils et les encouragements qu'il nous a toujours apportés.

Nous désirons exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur C. EYRAUD, Directeur du laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, ainsi qu'à Monsieur le Professeur G. VALLET, Directeur du laboratoire de Chimie Macromoléculaire, pour nous avoir fait bénéficier de leur haute compétence.
Ils ont accepté avec compréhension, de nous guider lors de la mise en forme de ce mémoire. Les nombreux conseils qu'ils nous ont prodigués nous resteront très précieux.

Nous désirons témoigner notre grande reconnaissance à Monsieur P. ROCHAS, Directeur du Centre de Recherche de la Soierie et les Industries Textiles et Président de l'Association des Chimistes de l'Industries Textiles, de nous avoir permis de travailler avec les services de recherche du C.D.S.I.T. Les nombreuses discussions que nous avons eues tant avec lui qu'avec Monsieur EDEL, Directeur scientifique que nous remercions particulièrement, nous ont permis de mieux comprendre les aspects théoriques et pratiques propres aux fils textiles synthétiques.

Il nous est tout particulièrement agréable de remercier Monsieur B. CHABERT qui a su au jour le jour guider nos travaux. Il a su nous communiquer sa profonde volonté de recherche et de travail.

Nos remerciements vont aussi à Messieurs CHALAMET et SOULIER avec qui nous avons partagé les difficultés et les satisfactions de cette étude.

Nous tenons à remercier Mesdames et Messieurs BERTICAT, DANEYROLLE, ESCOUBES, MAY, M'BAYE, NEMOZ, PELISSIER, QUINSON et VALENTIN qui, à des titres divers ont su nous faire bénéficier de leurs compétences.

Enfin, que tous nos proches collègues d'enseignement et de recherche trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

S O M M A I R E

Page

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I - CARACTERISTIQUES DU POLYMERE 7

I-1 PREPARATION DES GRAINS ET DES FILS 9

I-2 FORMES STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES 11

I.2.1 - Notions sur la structure .....

I.2.2 - Notions sur la morphologie

a) polymère amorphe non étiré

b) polymère fortement cristallisé et non étiré

c) polymère semi cristallin monoorienté

d) influence du recuit avec et sans tension sur la morphologie
- du polymère non étiré
- du polymère étiré

I-3 CARACTERISTIQUES DES PRODUITS ETUDIES 22

I.3.1 - Masses moléculaires

I.3.2 - Dosage des groupements terminaux

I.3.3 - Polymolécularité

I.3.4 - Taux de cristallinité

I.3.5 - Titre et résistance à la rupture

I.3.6 - Stabilité thermique

I.3.7 - Caractéristiques des fils texturés étudiés

CHAPITRE II - LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE 33

II.1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 35

II.1.1 - Chromatographie gaz-solide d'élution

II.1.2 - Chromatographie frontale

II.2 CHROMATOGRAPHIE D'ELUTION 42

II.2.1 - Rappels bibliographiques 42

a) volume de rétention spécifique

b) efficacité de la colonne
- H.E.P.T.
- équation de van DEEMTER
- influence de la température sur l'efficacité et sur les valeurs de rétention
- relation entre les volumes de rétention d'une série homologue

c) conditions de chromatographie idéale

II.2.2 - Tracé d'une isotherme 46

a) Expression des grandeurs mesurables
b) Influence de la forme de l'isotherme sur les chromatogrammes

II.2.3 - Détermination des chaleurs d'interaction en chromatographie idéale 49

a) Mesure à partir des isothermes de sorption
b) Mesure à partir des volumes de rétention spécifiques

II.2.4 - Discussion 51

II.3 CHROMATOGRAPHIE FRONTALE 54

II.3.1 - Rappels bibliographiques 54

a) Principe
b) Influence de la forme de l'isotherme sur les chromatogrammes
c) Tracé de l'isotherme

II.3.2 - Application de la chromatographie frontale à l'étude de cinétique de sorption 59

a) Lois de FICK
b) Etude des premiers stades de diffusion
c) Etude des derniers stades de diffusion
d) Calcul de l'énergie d'activation

II.3.3 - Discussion 62

a) Validité des isothermes tracées en chromatographie frontale
b) Validité des grandeurs cinétiques obtenues par cette technique

II-4 MISE EN EVIDENCE DES TRANSITIONS D'UN POLYMERE 66

II.4.1 - Anomalies des données chromatographiques au voisinage d'une transition 66

II.4.2 - Chromatographie d'adsorption-chromatographie de partage 68

II.5 DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE ET DES EXCES D'ENTHALPIE LIBRE DE MELANGE 70

II.5.1 - Solutions idéales

II.5.2 - Solutions non idéales

a) Calcul de γ à partir des données de rétention
b) Calcul de ΔG excès

II.5.3 - Discussion 72

DEUXIEME PARTIE - RESULTATS EXPERIMENTAUX 73

CHAPITRE III - ETUDE DE LA RETENTION DE SOLVANTS ~~NON~~ INERTES VIS-A-VIS DU POLYESTER ... 74

III.1 CHOIX DES HYDROCARBURES SATURES 75

III.2 VERIFICATION DES LOIS DE LA CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION 75

III.3 EVOLUTION DES VOLUMES DE RETENTION EN FONCTION DE LA TAILLE DE L'HYDROCARBURE, DETERMINATION DE LA TAILLE LIMITE 78

III.4 INFLUENCE DE TRAITEMENTS THERMIQUES 80

III.5 DISCUSSION 85

CHAPITRE IV - ETUDE DE LA RETENTION DE SOLVANTS NON INERTES VIS-A-VIS DU POLYESTER 86

IV.1 REACTIVITE DE DIFFERENTS SOLVANTS 87

IV.2 ETUDE DES ZONES DE NON EQUILIBRE 91

IV.2.1 - Détermination des transitions du polymère, influence du recuit 91

a) Transition vitreuse Tg
b) Transition liquide-liquide T2
c) Transition cristalline T3

IV.2.2 - Influence de la géométrie du polymère (grains et fils) 100

IV.3 ETUDE DES ZONES D'EQUILIBRE 106

a) Efficacité de la colonne chromatographique
b) Isothermes de sorption du méthanol
c) Comparaison des rétentions d'une série homologue d'alcools linéaires

IV.4 ESSAI D'INTERPRETATION DES DIFFERENCES DE SOLUBILITE DES ALCOOLS DANS LE POLYMERE A PARTIR : 115

- des paramètres de solubilité
- des polarités
- des grandeurs thermodynamiques

IV.5 DISCUSSION DES RESULTATS DE MESURE 126

TROISIEME PARTIE - APPLICATION A L'ETUDE DE L'INTERACTION DU POLYMERE AVEC L'EAU 129

CHAPITRE V - ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE DE L'INTERACTION 131

V.1 EVOLUTION DU VOLUME DE RETENTION AVEC LA QUANTITE INJECTEE, LE DEBIT ET LA TEMPERATURE 133

V.2 CONDITIONS D'OBTENTION DE L'EQUILIBRE CHROMATOGRAPHIQUE 137

V.3 ISOTHERMES DE SORPTION D'EAU 143

V.3.1 - Tracé complet des isothermes 143

V.3.2 - Comparaison des isothermes de sorption d'eau sur différents échantillons de fils 147

V.3.3 - Etude de l'isotherme de sorption d'eau sur le fil témoin 148

V.3.4 - Nature de l'eau sorbée 150

a) Evaluation théorique des quantités d' "eau liée" et d' "eau libre" présentes sur le fil (théorie d'HAILWOOD et HORROBIN)

b) Autre évaluation des quantités d' "eau liée" et d' "eau libre" (mesures en hyperfréquences)

CHAPITRE VI - ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE DE LA DIFFUSION DE L'EAU 154

VI.1 RECHERCHE D'UN MODELE DIFFUSIONNEL 155

VI.2 ETUDE DU PREMIER STADE DE LA DESORPTION (exploitation aux "temps courts") 158

VI.3 ETUDE DES DERNIERS STADES DE LA DESORPTION (exploitation aux "temps longs") 160

VI.3.1 Etude de la première partie (diffusion Fickienne) .....

VI.3.2 Etude de la dernière partie (diffusion non Fickienne)

VI.3.3 Discussion des résultats de mesure

CHAPITRE VII - ETUDE CALORIMETRIQUE DE L'INTERACTION DU POLYESTER AVEC L'EAU 167

VII.1 TECHNIQUE ET METHODE 168

VII.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 170

CONCLUSION GENERALE 178

ANNEXES 181

- Annexe n° 1 : Technique du calcul d'une isotherme en chromatographie 187
- Annexe n° 2 : Calcul du coefficient d'activité d'un soluté dans un solvant à partir des données chromatographiques 193
- Annexe n° 3 : Technique des mesures électriques en hyperfréquences..... 197

BIBLIOGRAPHIE 209

I N T R O D U C T I O N

Au cours de ces quinze dernières années, le polytéréphtalate d'éthylène-glycol a été l'objet d'un nombre considérable de travaux justifiés par l'importance des applications industrielles de ce polymère (1). En effet, la fibre de polyester, désignée en France sous le nom de Tergal*, semble aujourd'hui la plus universelle car c'est la seule à être utilisée à la fois en filaments continus et en fibres discontinues. L'apparition des non-tissés a, de plus, relancé ses applications. La progression de sa production est la plus rapide de toutes les fibres chimiques, ainsi, la production mondiale est passée d'environ 1 million de tonnes en 1968 à près de 2 millions en 1972. Il semble même que, depuis 1972, la production des fibres de polyester dépasse celle des fibres de polyamides.

Le but de ce travail est l'étude des applications de la chromatographie gaz-solide à l'étude des interactions entre le polytéréphtalate d'éthylène-glycol et divers solvants usuels (hydrocarbures, alcools, eau). N'entraînant pas de gonflement apparent ni de variation notable de la cristallinité, les solvants choisis étaient, jusqu'à présent, considérés comme inactifs vis-à-vis du polymère à température ordinaire.

La détermination des volumes de rétention spécifique permettra de classer les différents composés étudiés suivant leurs réactivités vis-à-vis du polyester. La variation du volume de rétention du méthanol en fonction de la température permettra de caractériser et d'interpréter plusieurs phénomènes de transition du polymère dans le domaine de température compris entre la température ambiante et la température de fusion. Nos résultats seront confrontés à ceux fournis par d'autres techniques.

* Marque déposée par RHONE-POULENC-TEXTILE

L'interaction de divers composés avec le polymère étant non seulement fonction de la nature physique et chimique de ces composés, mais également de la morphologie et de l'état de surface du polyester (1), nous serons amenés à étudier aussi l'influence de la géométrie du polymère (grains ou fibres) et des traitements thermiques ou mécaniques.

Un essai d'interprétation des différences de solubilité dans le polymère des monoalcools linéaires sera proposé en faisant appel aux paramètres de solubilité, aux polarités et aux grandeurs thermodynamiques déterminées en chromatographie.

Dans le cas particulièrement intéressant de l'action de l'eau sur le polymère, une étude des isothermes de sorption, des coefficients de diffusion apparents, du mode de fixation de l'eau et des chaleurs de sorption, permettra de mieux comprendre le mécanisme de cette interaction.

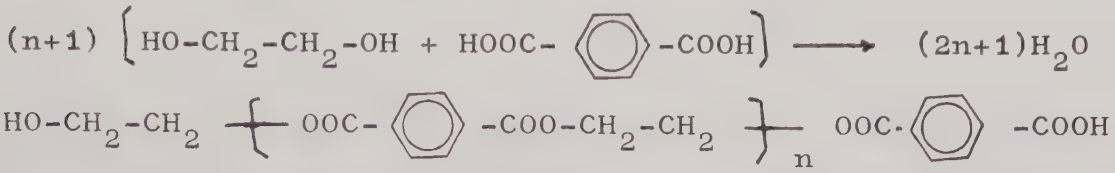
P R E M I E R E P A R T I E

C H A P I T R E I

CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES DU POLYMERE

I.1 - PREPARATION DES GRAINS ET DES FILS

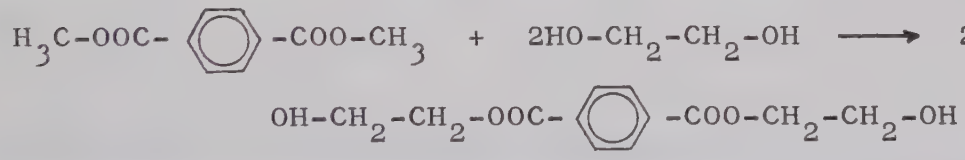
Le polytéréphtalate d'éthylène-glycol est une macromolécule linéaire qui peut être préparée par polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthane diol (ou glycol) suivant la réaction :



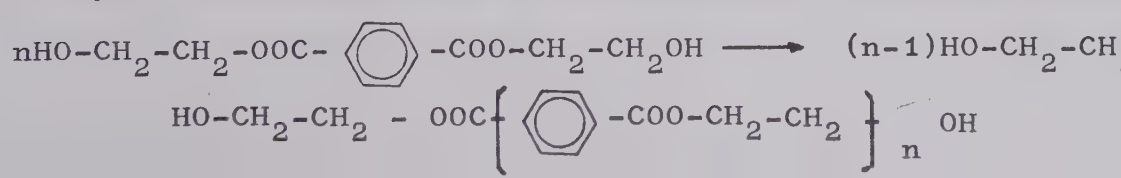
La polyestérification directe ne donnant pas des produits de masse moléculaire suffisante, la réaction de synthèse industrielle s'effectue en deux étapes :

- transestérification entre le téréphtalate de diméthyle et le glycol, à 150°C sous l'influence de divers catalyseurs, le méthanol obtenu étant éliminé par distillation. Les catalyseurs utilisés sont fréquemment des sels d'acides monocarboxyliques comme les acétates de calcium, de manganèse et de zinc. Par addition de faibles quantités d'acide phosphoreux, en fin de réaction, la précipitation de sel insoluble de l'acide téréphtalique est évitée.

A la fin de cette transestérification, il se forme du téréphtalate de bis (β-hydroxyéthyle)



- polycondensation du téréphtalate de bis (β-hydroxyéthyle), par chauffage à 280°C, en présence de catalyseurs, en éliminant le glycol libéré, par distillation sous pression réduite (1mm Hg). Le catalyseur usuel de polycondensation est l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ou un système catalytique à base d'oxyde d'antimoine et d'oxyde de germanium. La réaction de polycondensation est la suivante :



Le polymère ainsi préparé est extrudé et trempé par coulage sur un cylindre refroidi. Le ruban solidifié, amorphe et rigide est alors découpé dans un granulateur en grains réguliers qui sont séchés rapidement.

PREPARATION INDUSTRIELLE DES FILS

Les fils continus de polyester sont préparés par les opérations de fusion, filage et étirage.

Le polymère en grains est fondu vers 260°C, puis extrudé à travers une buse de filage (1). Les filets liquides débités par les orifices de la filière se solidifient au contact de l'air et les monofilaments sont alors rassemblés sur une bobine. Le fil continu obtenu est peu orienté, pratiquement amorphe, très déformable et peut être étiré jusqu'à 4 ou 5 fois sa longueur initiale. Ses propriétés mécaniques sont impropres à un usage textile, il est nécessaire de lui faire subir un traitement d'étirage.

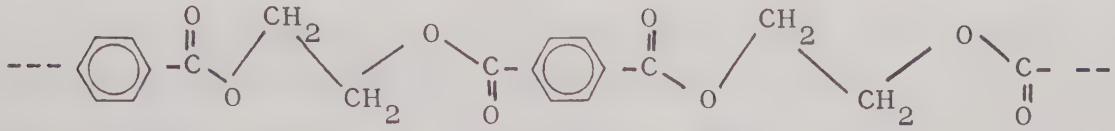
L'étirage, effectué généralement à chaud, provoque l'orientation des chaines macromoléculaires et renforce les interactions latérales entre chaînes. Il améliore ainsi la résistance du fil tout en diminuant son allongement à la rupture. La présence de faibles quantités d'oxyde de titane (agent de matage) favorise l'étirabilité du fil. L'ensimage sous forme d'émulsion aqueuse, améliore le glissant et l'incorporation de produits antistatiques évite l'électrisation du fil. Comme toutes les fibres synthétiques, les fils de polyester se rétractent à la chaleur. Pour acquérir un fil à faible retrait thermique, il est nécessaire de procéder à un fixage thermique dans un four chauffé à haute température (170°C environ). Le fil ainsi traité possède par sa cristallinité une grande stabilité dimensionnelle, son allongement à la rupture est de 10 à 30 % et sa ténacité peut atteindre 70 kg par mm^2.

Enfin, pour conférer au fil les caractéristiques d'un filé de fibres, le fil continu subit un traitement de texturation qui lui confère un aspect gonflant et élastique.

I.2 - FORMES STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES

I.2.1 - NOTIONS SUR LA STRUCTURE

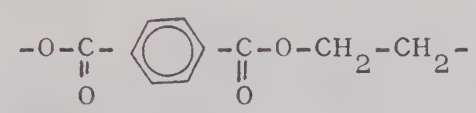
La macromolécule du polytéréphtalate d'éthylène-glycol peut se représenter par la formule :



Les macromolécules sont liées entre elles essentiellement par des forces de van der Waals. La zone de température de fusion élevée est due à la rigidité des chaînes macromoléculaires provenant de la présence de groupements benzéniques coplanaires.

Unité chimique de répétition

La plus petite unité à partir de laquelle il est possible de constituer la chaîne par translation, rotation et répétition est :

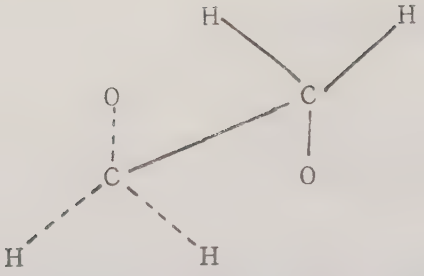


Configuration de la chaîne

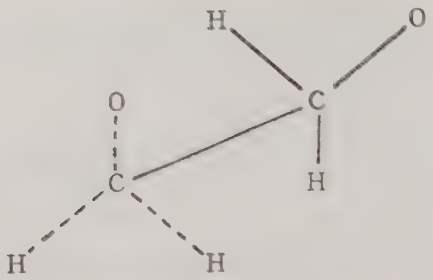
Lorsque le polymère est parfaitement ordonné (structure cristalline), les chaînes sont planes. Cette configuration en zig-zag planaire des molécules dans la maille n'étant en fait qu'approximative (chapitre I.2.2.b).

Conformation d'une partie de chaîne

Les groupements - O - CH_2 - CH_2 - O - de la chaîne sont soit en conformation trans soit en conformation gauche.



conformation trans



conformation gauche

WARD (2) a montré que dans la phase cristalline ordonnée il n'existe que la conformation trans alors que dans la phase amorphe prédomine la conformation gauche. Notons la présence de bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques de ces deux conformations.

Tableau I

Nature des mouvements	d'après WARD (2) en cm^{-1}	d'après MIYAKE (3) en cm^{-1}
rotation des CH_2 en forme trans	850	847
rotation des CH_2 en forme gauche	500	496

I.2.2. NOTIONS SUR LA MORPHOLOGIE DU POLYMERE

a) Polymère amorphe non étiré

Jusqu'à une date récente, il était admis qu'un polymère amorphe était constitué de macromolécules réparties au hasard. Ce modèle monophasé se caractérisait donc par une absence totale d'ordre et par un enchevêtrement de chaînes (pelote statistique). Ce modèle a été mis en défaut par des observations en microscopie électronique : la présence de "nodules" ou "grains" à l'intérieur desquels la structure présente une certaine organisation ayant pu être constatée sur divers polymères vitreux. En particulier, pour le polytéréphtalate d'éthylène-glycol amorphe, des nodules d'environ 75 Å de diamètre ont été observés. YETH (4) a alors présenté un modèle suivant lequel l'état amorphe, vitreux ou fondu, serait constitué de deux éléments essentiels : des grains ordonnés (G) disséminés dans un milieu totalement désordonné (I.G.) (figure 1).

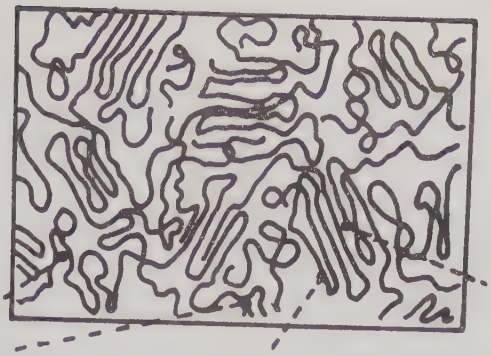
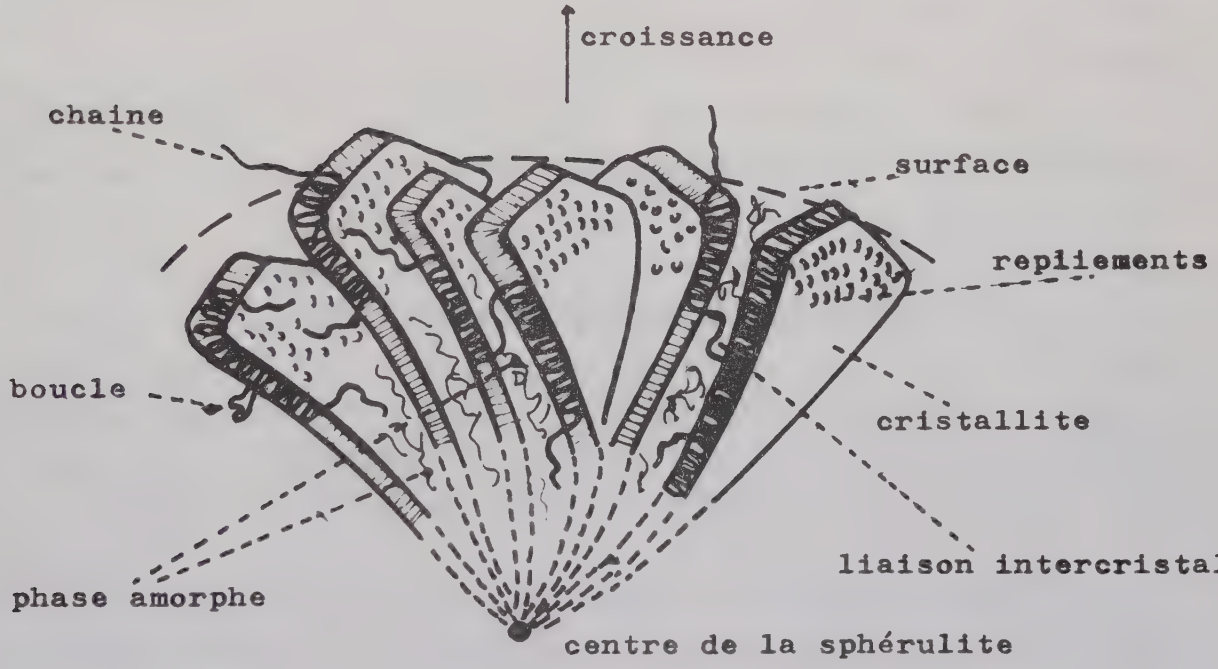


FIGURE 1

Représentation schématique de l'organisation de la phase amorphe d'après G.S.Y. YEH



Représentation schématique de la sphérulite

FIGURE 2

- Le grain G peut être lui-même subdivisé en un domaine bien ordonné (O.D.) avec autour une couche de jonction moins ordonnée (G.B.). Ce grain ordonné est petit (20 à 40 Å pour le polyester) et les segments de chaîne dans ce domaine sont plus ou moins parallèles les uns aux autres (repliement intramoléculaire) à une distance pratiquement constante. Autour de chaque grain ordonné la couche de séparation (G.B.) a environ 10 à 20 Å d'épaisseur. Elle est formée aussi bien de repliements et de bouts de chaînes que de segments de chaînes allant du domaine organisé (O.D.) aux régions intergrains (I.G.).

- La région intergrain (I.G.) est formée d'un assemblage de macromolécules distribuées au hasard. Les molécules de bas poids moléculaire et les bouts de chaînes se trouvent uniquement dans cette région.

La cristallisation d'un polymère amorphe suivant le modèle de YETH se fera par suite de l'accroissement de l'ordre des chaînes à l'intérieur des grains. Le grain étant le point de départ de la formation d'un cristallite est ainsi le germe du cristallite lamellaire formé de chaînes repliées que nous décrirons par la suite.

b) Polymère cristallisé et non étiré

Au cours d'une étude de la cristallisation du polyester, NEMOZ (5) a été conduit à choisir comme modèle la structure "sphérulitique lamellaire" proposée par A. KELLER (6).

La sphérulite (ou sphérolite) est un assemblage de cristallites lamellaires rayonnant autour d'un point central (figure 2). Le diamètre d'une sphérulite varie de 0,1 µ à quelques mm Optiquement, la biréfringence de cette structure est décelable par microscopie optique polarisée.

Croissance de la sphérulite

Le développement de la sphérulite se fait à partir d'un point central (germe de cristallisation) ; les cristallites qui se forment s'organisent en lamelles allongées ayant l'aspect de fibrilles. Lorsque la cristallisation est assez avancée, le faisceau de lamelles fibrillaires ne peut plus se développer que radialement engendrant une symétrie sphéroïdale.

La croissance de la sphérulite s'arrêtera quand elle rencontrera d'autres sphérulites.

Description de la sphérulite

La sphérulite présente trois phases : la phase cristalline constituée par les lamelles, la phase amorphe constituée par les macromolécules se trouvant entre les lamelles (et hors de la sphérulite) et une phase intermédiaire constituée de cristallites présentant des défauts de cristallisation.

Phase cristalline

La structure lamellaire de cette phase cristalline mise en évidence par KELLER (6) et GONTHIER (7) sur des monocristaux de polymère, subsiste dans les zones cristallines de la sphérulite. Comme dans le monocristal, les lamelles peuvent être formées de chaînes étirées ou de chaînes repliées. En effet, c'est en 1957, que dans trois pays différents, KELLER (8), TILL (9) et FISCHER (10) purent isoler des monocristaux de polymère et caractériser des repliements de chaînes macromoléculaires quelle que soit la géométrie du monocristal. Plus récemment, ZAHN et PIEPER (11), JOLY (12) et N. YASHIDA (13) ont pu vérifier l'existence de ces repliements et mesurer les dimensions de la maille triclinique de polyester crée par repliements des chaînes.

Les dimensions données pour la maille par PAJGRT et KALOUSKOVA (14) sont les suivantes (figure 3)

$a = 4{,}56$ Å $\quad b = 5{,}95$ Å $\quad c = 10{,}75$ Å

$\alpha = 98{,}5°$ $\quad \beta = 118°$ $\quad \gamma = 112°$

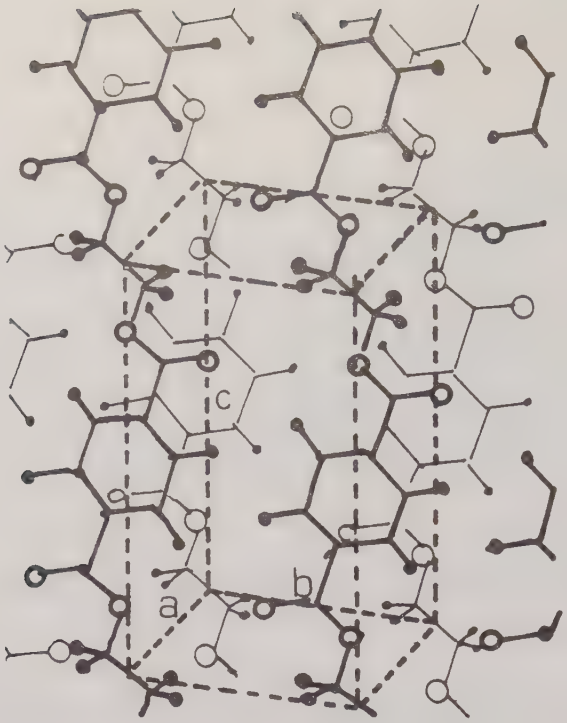


FIGURE 3

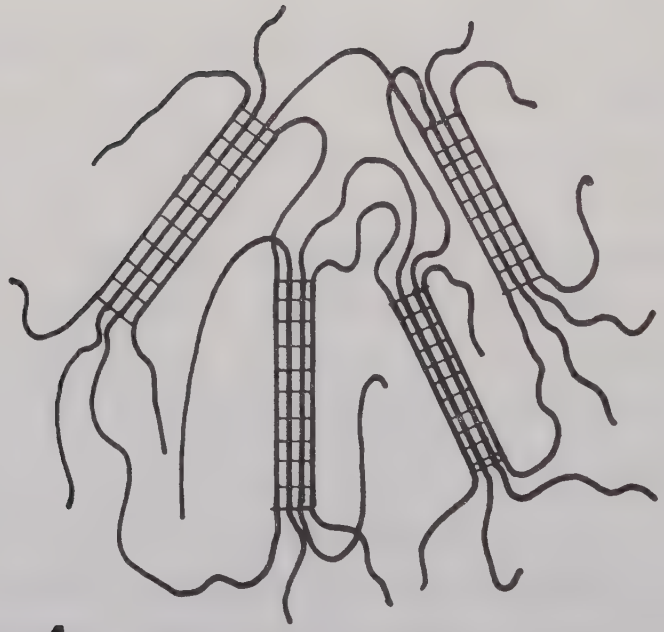


FIGURE 4 : Micelle frangée

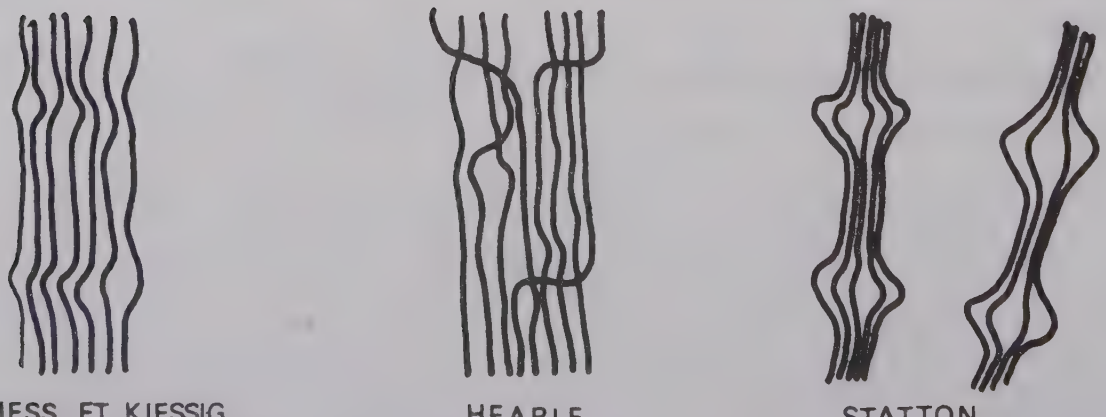


FIGURE 5 : Fibrille frangée

Phase amorphe

Cette phase amorphe résiduelle est conforme à la description faite d'un polymère amorphe non étiré. Toutefois, les structures de "grains" ou "nodules" ont disparu par cristallisation et il ne subsiste plus entre les lamelles cristallines qu'une phase totalement amorphe constituée de macromolécules non cristallisables en particulier de chaînes courtes éjectées des lamelles en croissance.

Phase intermédiaire

C'est une phase mal définie constituée de zones mal organisées. Nous pensons que cette mauvaise organisation est soit la persistance de structures smectiques de certaines zones amorphes soit l'existence de cristallites présentant des défauts empêchant leur intégration dans une lamelle. Dans l'inventaire des défauts résumés par NEMOZ (5), figurent les repliements irréguliers, la dislocation en coin créée par les bouts de chaîne, les liaisons intercristallines, etc...

c) Polymère semi-cristallin mono-orienté

Le polyester très cristallisé ne pouvant être étiré, toute orientation ne pourra se créer que sur un polymère amorphe, la cristallisation n'intervenant qu'après l'orientation. Il ne peut donc plus être question de sphérulites, les cristallites tendant à devenir parallèles à l'axe de l'étirement. Il est, à ce sujet, intéressant de suivre l'évolution des modèles morphologiques proposés pour des fils, par différents auteurs. GERNGROSS, HERMANN et ABITZ (15) ont proposé un modèle dit de "micelle frangée" (figure 4). L'élément de base de ce modèle est la microfibrille de section rectangulaire avec des zones amorphes et cristallines alternées dans la direction de l'axe du fil . Les auteurs considérant que la longueur d'une chaîne est supérieure à celle d'un cristallite constituant la microfibrille, admettent que certaines chaînes macromoléculaires passent à travers des zones amorphes et des zones cristallines, assurant ainsi la cohésion de l'ensemble.

De même, HESS et KIESSIG (16), HEARLE (17) et STATTON (18) proposèrent un modèle de "fibrille frangée" (figure 5). Pour ces auteurs, certaines chaînes macromoléculaires constituant la fibrille présentent des parties parallèles entre elles formant ainsi les zones cristallines, les parties désordonnées formant les zones amorphes.

Les modèles postérieurs à 1960 tiennent compte du fait alors acquis que les chaînes sont repliées dans les cristallites. PETERLIN (19) et HOSEMAN (20) proposent un modèle dans lequel les cristallites à chaînes repliées deviennent par étirage parallèles à l'axe du fil (figure 6). Certaines macromolécules repliées uniformément peuvent appartenir à un même cristallite. D'autres appartiennent à la fois à une zone cristalline et soit à une zone amorphe, soit à une zone partiellement organisée (zone mésomorphe) où le repliement est irrégulier. De telles chaînes macromoléculaires liant deux zones identiques ou deux zones différentes assurent la cohésion de l'ensemble.

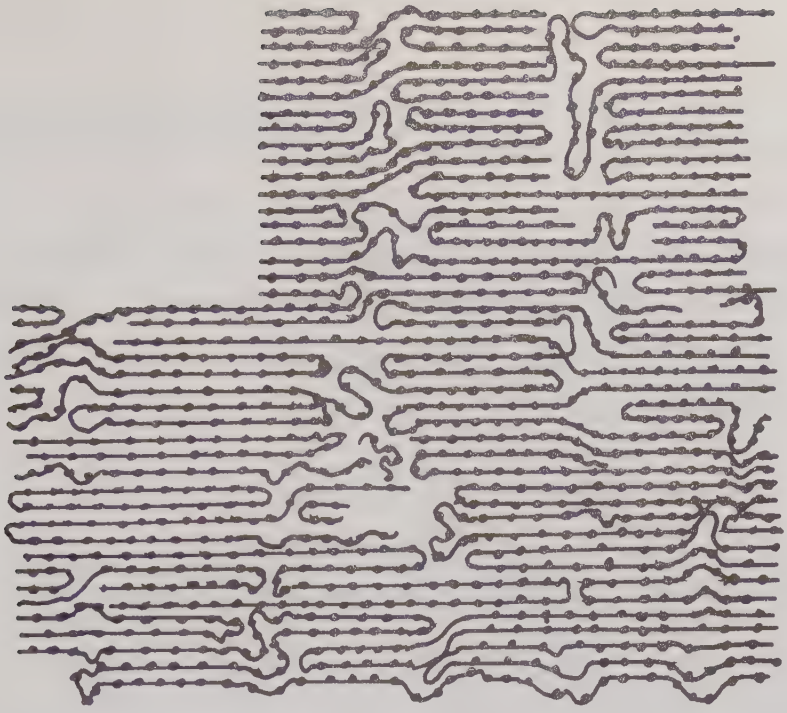
Tout récemment BELL et Col. (21) après une série d'études en spectroscopie infra-rouge et en mécanique dynamique sur du polyester en fil étiré uniaxialement ont montré que :

- le polymère amorphe soumis à un traitement d'étirage augmente de cristallinité alors que les chaînes macromoléculaires des zones non cristallisées s'alignent dans le sens de l'étirage.

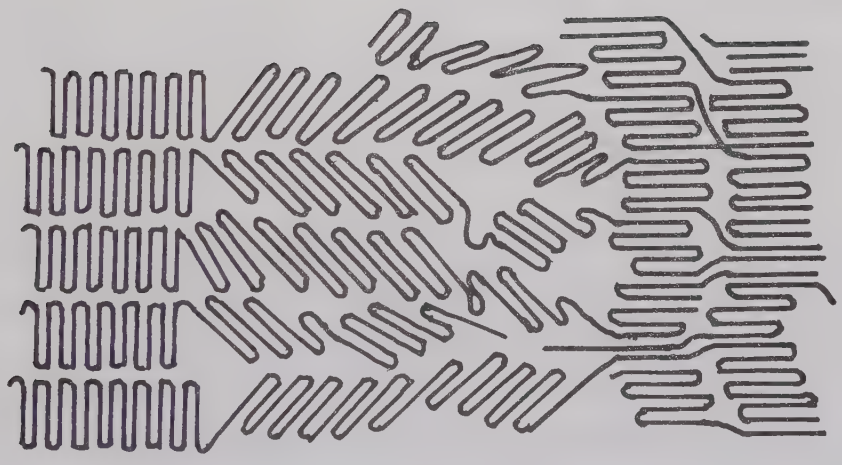
- jusqu'à un taux d'étirage d'environ 2,5, la cristallisation est due essentiellement à la formation de cristallites à chaînes repliées avec un grand nombre de repliements irréguliers.

- lorsque le taux d'étirage passe de 2,5 à 3,5 environ, on constate une forte diminution de la mobilité des chaînes amorphes, les repliements irréguliers tendent à disparaître et, en même temps, il y a transformation des cristallites à chaînes repliées en cristallites à chaînes allongées.

- lorsque le taux d'étirage est élevé (supérieur à 3,5), les cristallites sont pratiquement toutes à chaînes allongées, tandis que les zones non cristallisées sont fortement orientées dans le sens de l'étirage.



a



b

FIGURE 6

a) modèle d'organisation d'un polymère orienté d'après R. HOSEMAN

b) modèle de formation de fibres par étirage des agglomérats cristallins d'après PETERLIN

A ce stade, on a développement d'une structure fibrillaire résistant mieux aux dégradations physiques et chimiques grâce à une meilleure cohésion. Ceci est confirmé du fait que la taille des cristallites augmente considérablement dans la direction de l'étirage alors qu'ell diminue dans les autres directions. Curieusement, ce modèle actuel est très proche des modèles à "micelles frangées" ou "fibrilles frangées" décrits 30 ans avant.

Notons que nos fils industriels étudiés ayant un taux d'étirage compris entre 4 et 5, il est donc vraisemblable que les cristallites soient constitués essentiellement de chaînes allongées.

d) Influence du recuit sur la morphologie d'un polymère semi-cristallin

a. Polymère non étiré

Le recuit sans tension d'un polymère non étiré crée une transformation profonde des différentes phases préexistantes :

- l'évolution de la phase cristalline se manifeste par un grossissement des sphérolites par extension des lamelles (cristallisation primaire) et par un épaississement des lamelles cristallines obtenues par une série de dépliements et de repliements (cristallisation secondaire décrite par NEMOZ (5)).

- l'évolution de la phase amorphe se caractérise par une forte diminution de cette phase par enserrement des macromolécules dans les cristallites en croissance. Parallèlement, il semble que les chaînes courtes sont éjectées des cristallites lamellaires en formation. Lorsque les macromolécules de la phase amorphe ne sont pas très proches d'un cristallite en croissance, il semble que la cristallisation propre de cette phase amorphe se manifeste suivant deux schémas :

  . à température inférieure à 130°C, création d'un réseau à deux dimensions, appelé "état smectique" ou "cristaux liquides",

  . à température supérieure à 130°C, création d'un nouveau cristallite tridimensionnel.

b. Polymère étiré

- Recuit sous tension :

. les cristallites formés de chaînes étirées s'allongent,

. les cristallites formés de chaînes repliées se déplient,

. au-dessous de 130°C se développe dans la phase amorphe la structure dite de "cristaux liquides", au-dessus de 130°C, de nouveaux cristallites étirés.

- Recuit sans tension :

. si le polymère a été préalablement fortement étiré, les cristallites à chaînes étirées se retransforment en cristallites à chaînes repliées, ce qui se manifeste par un retrait linéaire du fil.

. si le recuit est effectué à haute température (supérieure à 200°C) outre la dégradation du polymère si ce recuit n'est pas effectué en atmosphère inerte, il est constaté une désorientation des cristallites par rapport à l'axe du fil.

I.3 - CARACTERISTIQUES DES PRODUITS ETUDIES

Les grains de polytéréphtalate d'éthylène-glycol étudiés, préparés industriellement par découpage au granulateur, ont été broyés dans la carboglace et tamisés de façon à ce que leurs dimensions soient de l'ordre de 200 microns.

Les fils industriels étudiés ont été désensimés par traitement dans un soxhlet durant 6 heures à l'alcool éthylique et 6 heures à l'éther sec. Le taux d'oxyde de titane TiO_2 contenu est de l'ordre de 0,5 %. Les polymères ne contenaient aucun additif antistatique.

I.3.1 - MASSES MOLECULAIRES

Les viscosités spécifiques, mesurées dans l'orthochlorophénol permettent de calculer les masses moléculaires moyennes, à l'aide de la relation de MARK-HOUWINK obtenue par WARD (22, 2) :

$$(\eta)\ C.G.S. = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \bar{M}_n\ 0{,}77$$

Tableau II

échantillons	(η) C.G.S.	$\bar{M}_n$
grains	68	23 000
fils	59	18 600

I.3.2 - DOSAGE DE GROUPEMENTS TERMINAUX

Nous avons dosé les groupements carboxyles par potentiométrie automatique (méthode normalisée RHONE-POULENC-TEXTILE). L'échantillon de polymère est dissout à chaud dans de l'orthocrésol fraîchement distillé. Les résultats exprimés en équivalents-grammes par ~~tonne~~ gramme d'échantillon sont donnée dans le tableau III.

Tableau III

échantillons	groupements carboxyles
grains	$\bar{2}, 3.10^{-5}$
fils	$6,1.10^{-5}$

I.3.3 - POLYMOLECULARITE

La polymolécularité (ou la largeur de la distribution des masses moléculaires) peut se caractériser par le rapport $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre.

Pour une réaction de polycondensation linéaire, ce rapport est évalué grâce à l'état d'avancement p de la réaction par la relation :

$$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} = 1 + p$$

Or le degré de polymérisation en nombre $\bar{x}_n$ s'exprime par :

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

d'où :

$$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} = 2 - \frac{1}{x_n}$$

La polymolécularité de nos échantillons est très proche de 2 (valeur limite pour $x_n \longrightarrow \infty$). Les valeurs obtenues pour $\bar{x}_n$ et $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ ont été mesurées par NEMOZ (5) :

$$\bar{x}_n = 97 \qquad \bar{M}_p/\bar{M}_n = 1,99$$

I.3.4 - TAUX DE CRISTALLINITE

Le polyester en grains dont nous disposions étant presque totalement amorphe, il ne nous était pas possible de déterminer un taux de cristallinité par diffraction X, nous avons donc préféré utiliser la méthode densimétrique.

Des mesures de densité ont été effectuées grâce à une colonne à gradient de densité, d'environ 1 mètre de hauteur, intégrée à un ensemble "DAVERPORT". Des billes de verre de densité connue sont immergées dans la colonne et les hauteurs relatives des différentes billes et des échantillons sont mesurées à l'aide d'un cathétomètre.

Les solvants utilisés dans nos mesures sont soit un mélange d'heptane et de tétrachlorure de carbone, soit des solutions aqueuses de chlorure de zinc. Notons, comme il a été signalé par NEMOZ (5), que pour ce polyester les résultats sont identiques avec ces deux types de mélange. Signalons que les échantillons et les billes de verre doivent subir un dégazage très poussé avant d'être introduits dans la colonne.

Il a pu être constaté que, si le mélange de solvants évolue constamment à cause de la diffusion, pendant plus d'un mois, chaque étalonnage se traduit par une variation linéaire de la densité en fonction de la hauteur dans la colonne.

La masse volumique du polyester fondu et trempé a été prise égale à $d_{am} = 1,335$ (23,24); celle du polymère complètement cristallisé $d_{cr} = 1,455$ (23,24,25). Nous avons calculé le taux de cristallinité en poids X_P, d'un échantillon de densité d, en appliquant une simple formule de mélange :

$$X_P = \frac{d - d_{am}}{d_{cr} - d_{am}} \times 100 \qquad \text{(relation 1)}$$

Pour obtenir un taux de cristallinité X_V en volume, nous avons :

$$X_V = X_P \times \frac{d_{cr}}{d} \qquad \text{(relation 2)}$$

Tableau IV

échantillons	d g/cm^3 à 23°C	X_P(%)	X_V(%)
grains	1,340	4,2	4,6
fils	1,381	38	41

I.3.5 - TITRE ET RESISTANCE A LA RUPTURE DES FILS

Les fils utilisés ont pour titre 167 décitex (1 tex = 1g/km de fil = 9 deniers) et sont composés de 30 filaments.
Charge à la rupture du monofilament : 30 g
allongement à la rupture du monofilament : 21,5 %.

I.3.6 - STABILITE THERMIQUE

Les échantillons étant placés dans une thermobalance ADAMEL, aucune perte de poids n'a pu être relevée pour des températures de traitement allant jusqu'à 275°C sous azote. L'échantillon étant chauffé sous courant d'air, dès la fusion atteinte, une forte dégradation s'amorce (perte de poids supérieure à 5 % à 280°C).

Ces résultats sont en accord avec ceux de différents auteurs (26,27,28) qui ont noté dès 280°C une apparition d'acide benzoïque puis, entre 280 et 300°C une décomposition avec dégagement de CO, CO_2, H_2O, CH_3CHO, C_2H_4, CH_4, C_6H_6 etc...

Notons que PETZOLD (29) a constaté qu'un traitement à 180°C à l'air ou à 140°C à la vapeur d'eau, entraînait une dégradation du polymère sans perte de poids mesurable mais avec une augmentation du nombre des groupements carboxyles.

Nous avons donc procédé aux dosages de ces groupements sur nos échantillons traités à l'air 24 heures à 160°C.

Tableau V

échantillons	nombre d'équivalents gramme
grains non traités	$5,3.10^{-5}$
grains traités	$5,3.10^{-5}$
fils non traités	$6,1.10^{-5}$
fils traités	$5,3.10^{-5}$

Notons, toutefois, que la variation du nombre de groupements terminaux peut provenir soit d'une réaction de fin de polycondensation, soit d'une hydrolyse, soit d'un effet conjugué des deux et que de tels dosages dont la précision est médiocre (10 % environ) ne peuvent guère rendre compte de faibles dégradations.

Signalons que c'est seulement pour des traitements thermiques effectués à des températures supérieures à 200°C que NEMOZ (5 a pu déceler un léger dégagement gazeux au cours des mesures dilatométriques effectuées sous vide.

CARACTERISTIQUES THERMIQUES EN ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'appareil utilisé est un analyseur "Bureau de Liaison" licence C.N.R.S. type M2. Nous avons opéré sur des échantillons de 5 à 15 mg avec des vitesses de chauffe de 2 à 20°/mn ; les thermogrammes ont été enregistrés grâce à un suiveur de spot double type "Luxytrace XY" que nous avons utilisé en galvanomètre pour obtenir une sensibilité maximale. Notons que, pour obtenir des thermogrammes convenables avec des vitesses de chauffe élevées (supérieures à 15°C/mn), nous avons mélangé le polyester, dont la conductivité est très faible, avec de la poudre d'aluminium.

Les thermogrammes donnés pour les grains et les fils (figure 7) ont été obtenus à une vitesse de chauffe de 15°/mn.

Nous pouvons constater pour les grains

- un phénomène de transition vitreuse à 78°C
- un pic exothermique correspondant à la "cristallisation froide" à 129°C
- un unique pic de fusion à environ 255°C.

Pour les fils, aucun accident thermique n'est relevé avant la fusion le dédoublement du pic de fusion (255 et 260°C) signalé par de nombreux auteurs n'est pas observé.

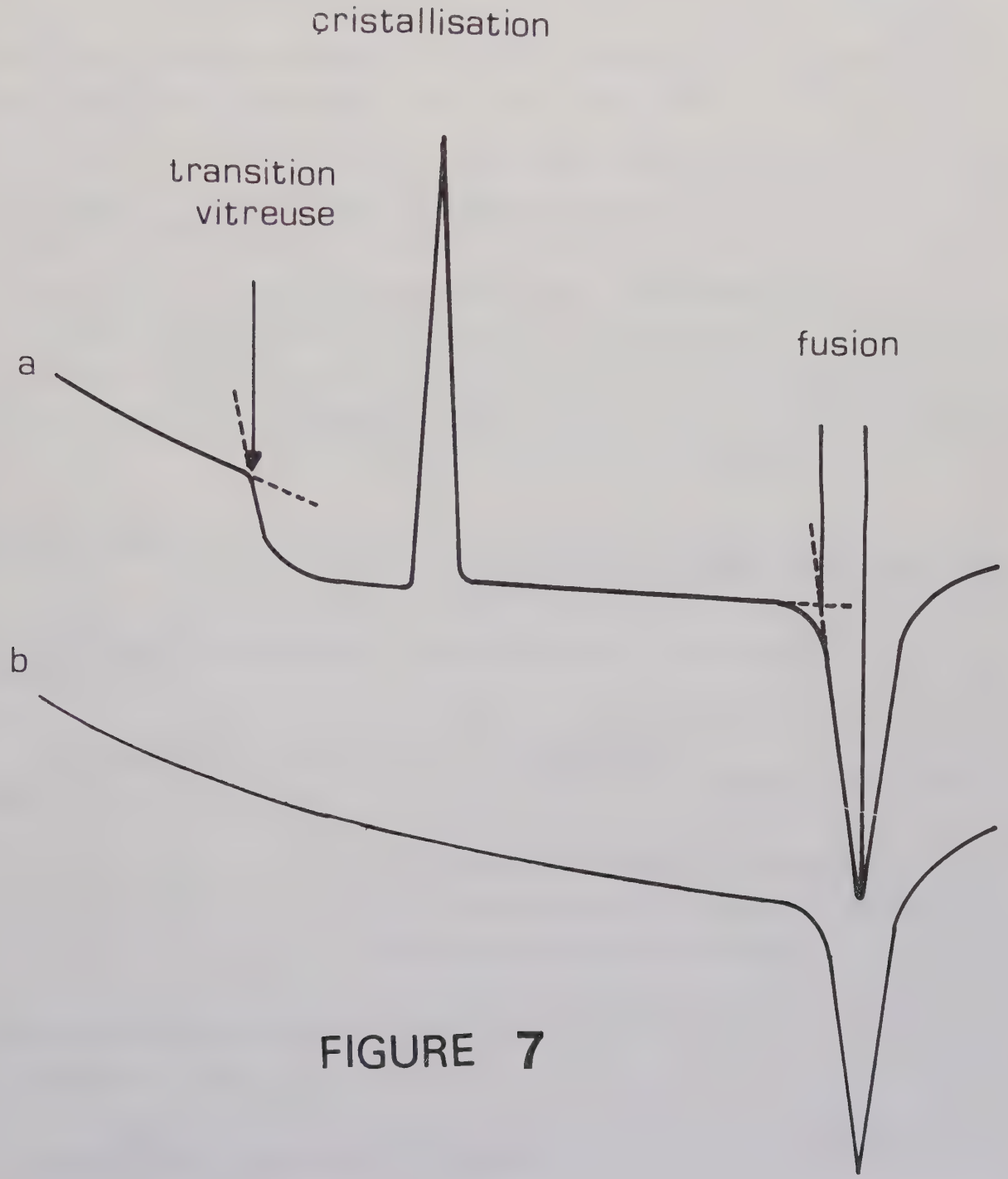


FIGURE 7

Allure générale des thermogrammes obtenus en A.T.D.

a) échantillon témoin en grains

b) échantillon en fil

STABILITE DIMENSIONNELLE

Le retrait thermique du fil textile a été mesuré au C.R.S.I.T.*.

Tableau VI

températures de traitement °C (durée 1 heure)	60	90	120	140	160	180	190	200	210	240
retrait linéaire en %	0,60	2,00	5,40	8,00	10,4	12,0	12,8	13,4	14,0	14,3

I.3.7 - CARACTERISTIQUES DES FILS TEXTURES ETUDIES

La définition officielle homologuée par l'Association Française de Normalisation précise qu'un fil texturé est un fil continu avec ou sans élasticité, avec ou sans torsion, ayant un aspect "gonflant" qui résulte d'une ondulation ou d'une frisure du ou des filaments élémentaires (131).

La texturation peut être donnée soit au stade de la filature, soit au stade du moulinage.

Les procédés de texturation sont divisés en deux grandes familles :

a) ceux qui ne font pas intervenir le phénomène de torsion,
b) ceux qui mettent en jeu des phénomènes de torsion et de fixation.

C'est le procédé dit "fausse torsion" par broche, appartenant à cette dernière famille qui a été utilisé pour préparer les fils texturés que nous avons étudiés.

Ce procédé consiste à effectuer, en continu les trois opérations suivantes : torsion, fixation thermique, détorsion.

* Centre de Recherche de la Soierie et des Industries Textiles.

Procédé fausse torsion par broche

Le fil partant d'un cops de filature est appelé par un premier cylindre dit "cylindre d'appel" (figure 8) puis passe dans un four tunnel pouvant être chauffé électriquement jusqu'à 260°C avec une précision de $\pm$ 2 %.

Le fil est ensuite introduit dans l'organe essentiel qui est constitué d'une broche creuse de dimension réduite qui permet par sa rotation de donner d'un côté la torsion, de l'autre la détorsion au fil.

Le fil peut être bobiné sur un tube récepteur, il est nommé en France sous l'appellation "fil texturé F.T." ou "mousse F.T.". Lorsque l'on veut réduire l'élasticité du fil obtenu, tout en lui conservant un gonflant important, on prolonge la série d'opérations ci-dessus par un fixage thermique. Pour cela, on intercale un deuxième four entre le deuxième cylindre qui a pour but d'appeler et de redélivrer le fil et un troisième cylindre "dérouleur". Le fil obtenu est appelé "fil texturé fixé F.T.F.".

Notre étude s'est limitée à trois fils texturés fixés : IIa, IIb, IIc (F.T.F.) différents, et un fil texturé non fixé IIa' (F.T.).

Une mesure du taux de cristallinité de ces échantillons a été effectuée par densimétrie.

Des mesures de température de début de contraction de ces fils ont été effectuées soit par détermination du retrait linéaire d'un fil, soit par mesure de la variation totale de volume d'un ensemble de fils (mesure de la variation de perte de charge d'une colonne remplie de fils et traversée à chaque température par un gaz inerte maintenu à débit constant).

Les résultats de ces mesures et la description des conditions de préparation de ces fils sont résumés dans le tableau VII.

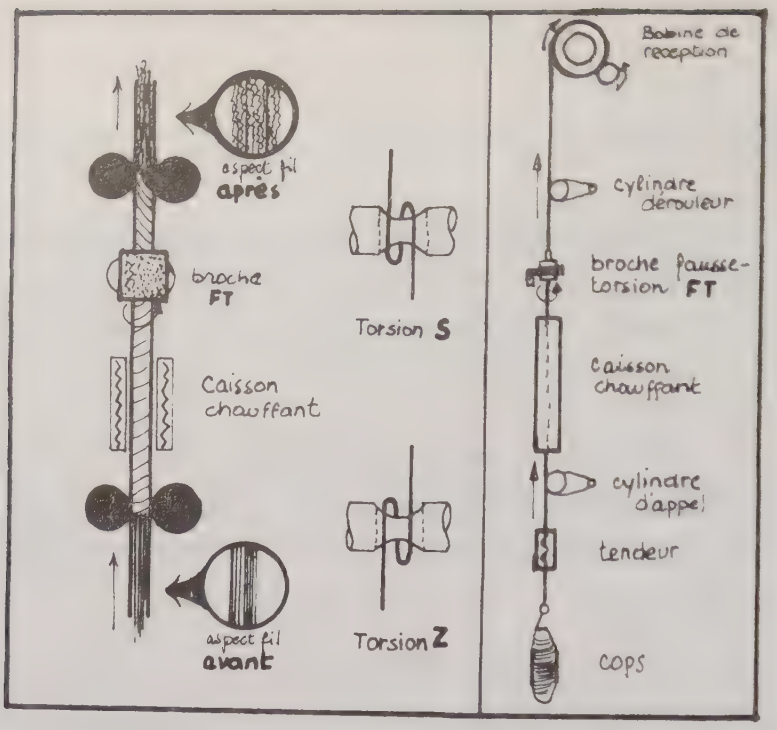


FIGURE 8

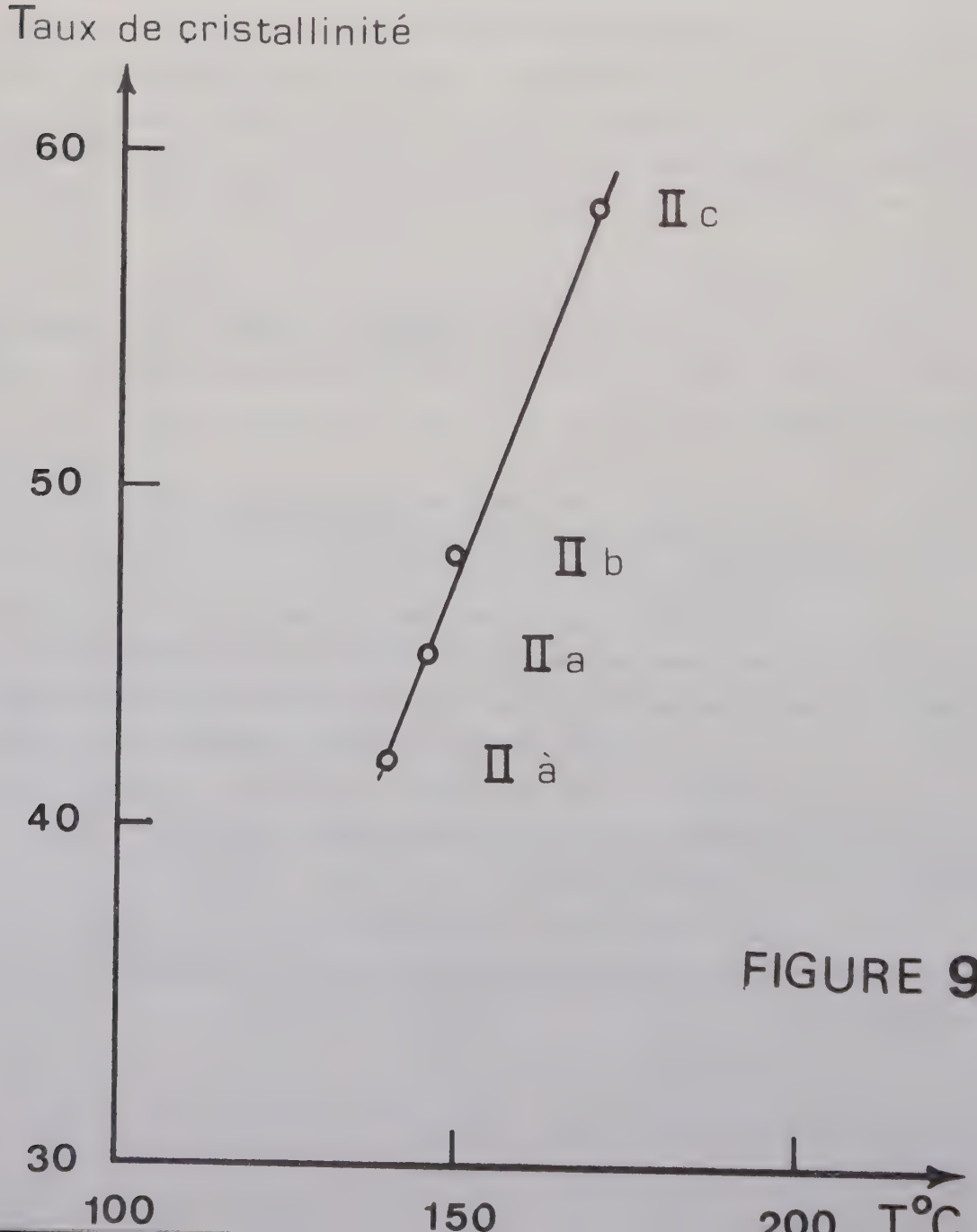


FIGURE 9

Tableau VII

Nature de l'échantillon	Température de texturation	Température de fixation	% de cristallinité	Température du début de contraction
IIa	190°C	180°C	46,4 %	145°C
IIb	210°C	180°C	48 %	153°C
IIc	230°C	180°C	54 %	170°C
IIa'	190°C	20°C	42 %	135°C

Il peut être constaté que les fils texturés ou texturés fixés, commencent à se contracter à une température d'autant plus élevée que la température de texturation est plus grande. Un fil texturé et non fixé (IIa') présente une stabilité thermique moins grande que le fil texturé fixé correspondant (IIa).

Pour les fils texturés fixés, la température de début de contraction ne semble être déterminée que par la température de texturation. Nous avons même constaté curieusement, que la température de début de contraction augmente linéairement avec le taux de cristallinité (figure 9).

C H A P I T R E II

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

II.1 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.1.1 - CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE D'ELUTION

Le dispositif expérimental est des plus simples, il suffit de disposer d'un chromatographe en phase gazeuse et de fabriquer ses propres colonnes que l'on remplit de la phase solide (ici le polymère en grains ou en fils). Toutefois, si cette technique a fait l'objet de nombreuses études (30 à 39), nous avons eu à résoudre technologiquement deux petites difficultés : la première est que nous voulions travailler à des températures proches de l'ambiante, la deuxième est que le détecteur devait pouvoir supporter des quantités importantes de soluté (hydrocarbures, alcools, eau...).

La première difficulté fut vite éliminée en élaborant un appareil chromatographique entièrement immergé dans un bain thermostaté ; la seconde disparut en utilisant une détection par catharomètre GOW-MAC travaillant en semi-diffusion et possédant quatre filaments en tungstène recouvert d'or.

Ainsi l'appareillage est constitué comme suit (40) (figures 10 et 11). Le gaz vecteur est de l'hélium U (pureté>99,95 %) dont la pression à l'entrée du chromatographe est réglée à l'aide d'un détendeur basse pression "Parvabloc" (Air Liquide) et mesurée par un manomètre de haute précision. Le réglage de débit pour ces basses pressions (1 à 1,5 kg/cm^2) est assuré par un robinet à pointeau type G3 (Air Liquide) associé à un régulateur de débit (BROOKS, type 8744). Il est mesuré à la sortie du chromatographe par un débitmètre à bulle.

Le gaz vecteur est envoyé dans le compartiment référence d'un catharomètre puis se charge en soluté grâce à un injecteur, traverse la colonne remplie d'échantillon à étudier et repasse dans le deuxième compartiment du détecteur. L'alimentation et le contrôle du détecteur sont assurés par un appareil GOW-MAC type 40-05C relié à un enregistreur Graphispot (SEFRAM).

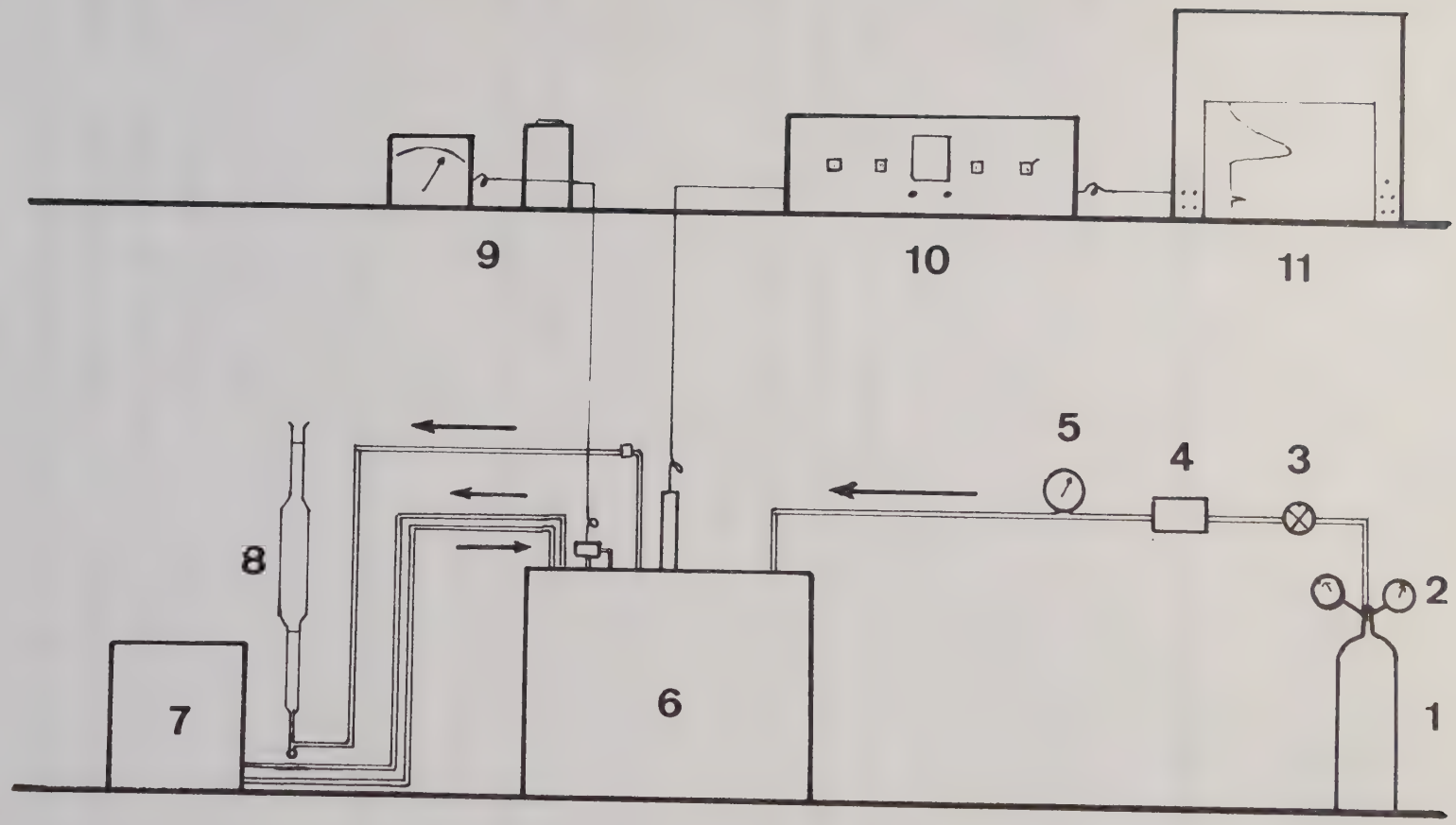
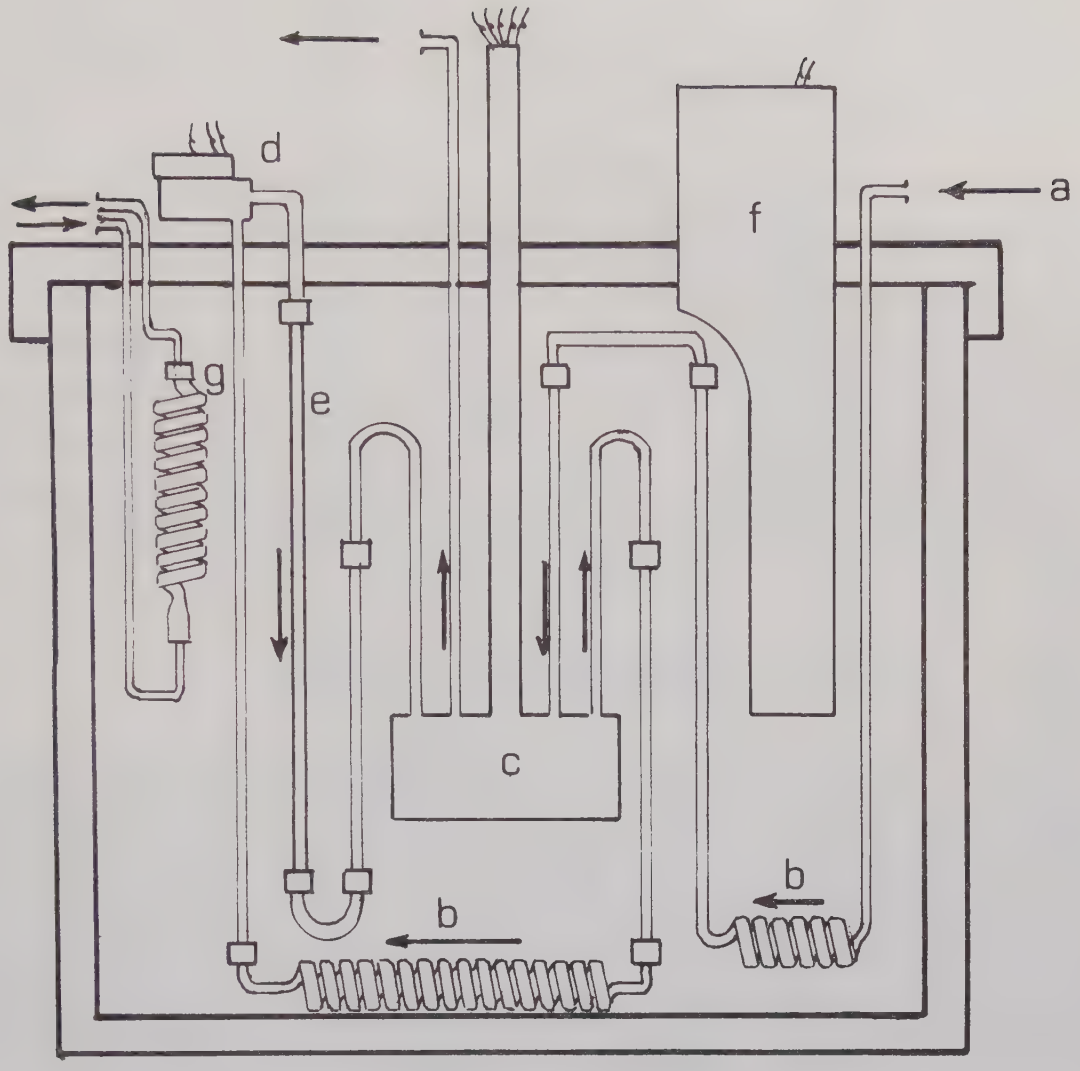


Schéma général de l'appareil

1 — Source d'hélium U
2 — Détendeur
3 — Réglage du débit
4 — Régulateur de débit
5 — Manomètre
6 — Thermostat et cellule de mesure
7 — Source froide
8 — Débitmètre à bulle
9 — Millivoltmètre et autotransformateur (commande et contrôle de la température de l'injecteur)
10 — Tension stabilisée et pont de mesure
11 — Enregistreur.

FIGURE 10



Thermostat et cellule de mesure

a — Entrée du gaz vecteur
b — Serpentin d'équilibre thermique avant et après le passage dans le détecteur
c — Catharomètre
d — Injecteur
e — Colonne d'échantillon
f — Thermostat à circulation
g — Serpentin de refroidissement.

FIGURE 11

La vaporisation du soluté dans le gaz vecteur est réalisée grâce à un injecteur (HAMILTON) muni d'un système évitant toute variation de pression lors de l'entrée ou de la sortie de l'aiguille de la seringue ; il est utilisable jusqu'à une température de 325°C obtenue par une cartouche chauffante alimentée par un autotransformateur variable et mesurée par un thermocouple.

L'ensemble détecteur-colonne d'échantillon est immergé dans un thermostat dont la température du liquide est contrôlée grâce à un système "SECASI" avec une précision de $\pm$ 0,05°C. Des serpentins placés à l'entrée et à la sortie du détecteur assurent un bon équilibrage thermique. La tubulure et les raccords sont en acier inoxydable. La colonne contenant l'échantillon à étudier est aussi en acier inoxydable : elle est constituée d'un tube rectiligne maintenu verticalement, de longueur et de diamètre variables suivant les cas.

II.1.2 - CHROMATOGRAPHIE FRONTALE

Le principe de l'analyse chromatographique frontale consiste à faire passer d'abord sur une colonne d'échantillon, préparée dans les mêmes conditions qu'en analyse par élution, un gaz vecteur non adsorbable, puis d'introduire par injection continue un mélange gaz vecteur-soluté de concentration connue. L'injection pouvant être poursuivie jusqu'à saturation, il est très facile de contrôler l'obtention de l'état d'équilibre de sorption-désorption.

Appareillage

L'appareillage utilisé a été monté au laboratoire (41) en s'inspirant des réalisations effectuées récemment par différents chercheurs (42 à 44). Le schéma de principe est représenté sur la figure 12.

Le gaz vecteur est de l'hélium U (pureté $>$ 99,95 %) dont la pression est réglée, à l'entrée du chromatographe, à l'aide d'un détendeur basse pression à double détente "Parvabloc" (Air Liquide).

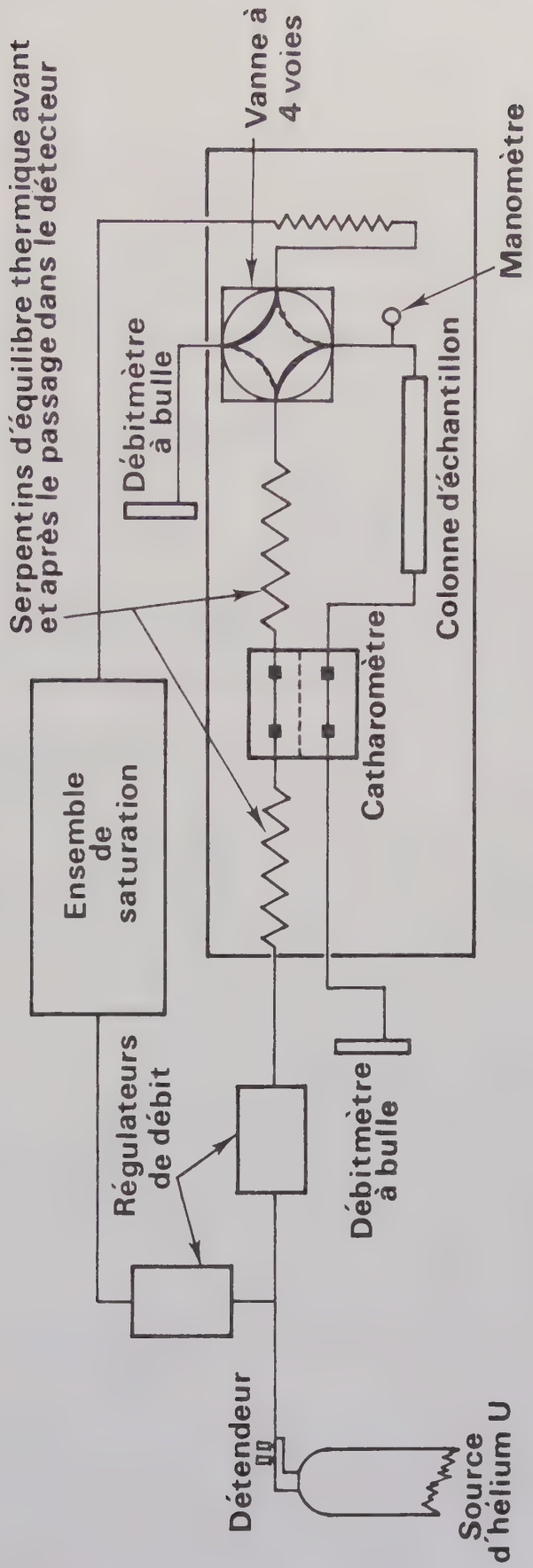

Serpentins d'équilibre thermique avant et après le passage dans le détecteur
Vanne à 4 voies
Manomètre
Débitmètre à bulle
Colonne d'échantillon
Catharomètre
Ensemble de saturation
Régulateurs de débit
Débitmètre à bulle
Détendeur
Source d'hélium U

FIGURE 12

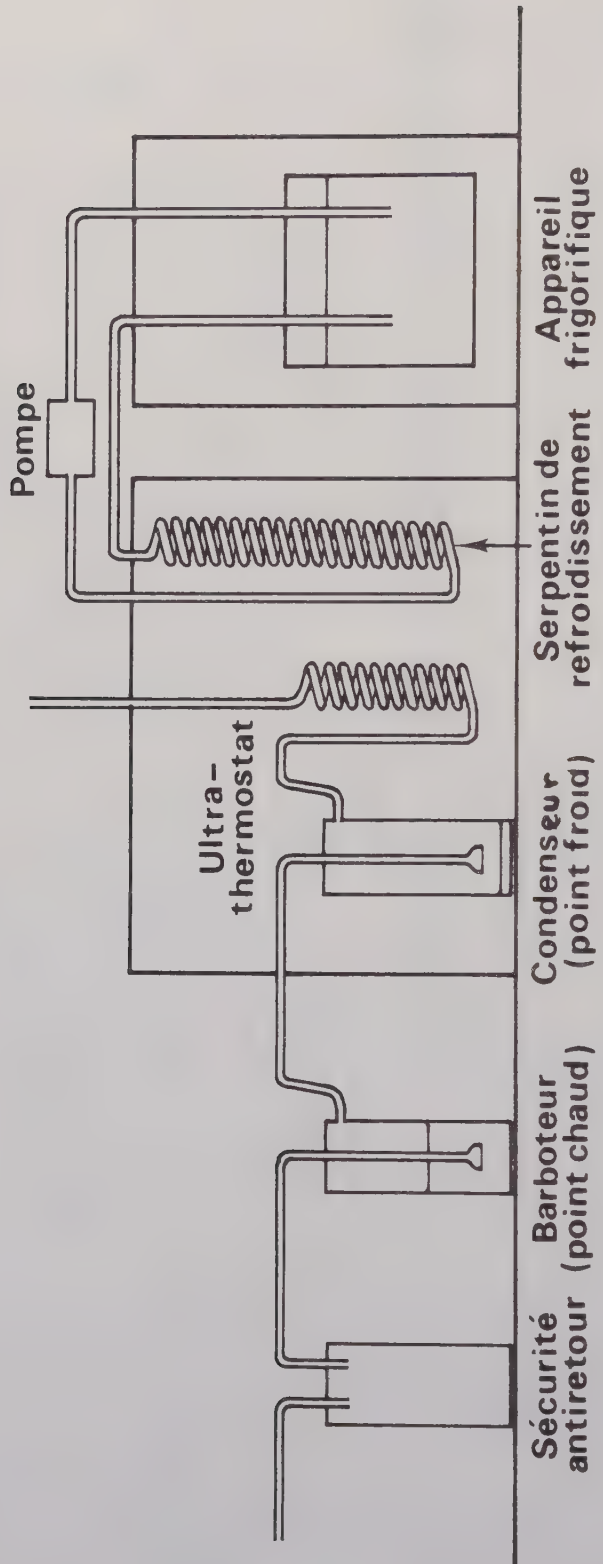

Pompe
Appareil frigorifique
Serpentin de refroidissement
Ultra-thermostat
Condenseur (point froid)
Barboteur (point chaud)
Sécurité antiretour

FIGURE 13

Le courant d'hélium est ensuite distribué dans deux circuits différents où le débit est maintenu constant grâce à des régulateurs "BROOKS" (modèle 8744) et mesuré à la sortie par des débitmètres à bulle de savon. Les pertes de charge doivent être maintenues identiques dans les deux circuits.

Le premier circuit (circuit de référence) est alimenté en permanence par du gaz vecteur pur passant, après équilibrage thermique, sur la première cellule de mesure du détecteur. Le deuxième circuit (circuit de saturation) conduit à un ensemble de saturateurs permettant d'introduire en continu une pression de vapeur de soluté constante. Une vanne à quatre voies "Hamilton" permet d'envoyer sur la colonne d'adsorbant le courant gazeux de l'un ou de l'autre de ces circuits, lequel passe ensuite sur la deuxième cellule de mesure du détecteur. Le système de détection utilisé est constitué d'un catharomètre "GOW-MAC" à immersion, à quatre filaments en tungstène recouvert d'or fonctionnant par diffusion. Il est alimenté et contrôlé par un appareil "GOW-MAC" type 40-05-C relié à un enregistreur Graphispot "SEFRAM" à vitesse de déroulement de papier variable de 0,6 mm/mn à 600 mm/mn.

La saturation du gaz vecteur (figure 13), à une concentration donnée de soluté, est assurée en envoyant tout d'abord celui-ci dans un barboteur contenant du soluté pur à une température supérieure à celle de la colonne d'échantillon (point chaud). Le courant gazeux chargé de vapeur d'adsorbat est ensuite envoyé dans un condenseur (point froid) immergé dans un ultra-thermostat type "Colora" dont la température est réglée à 0,1°C près. La connaissance de la température du point froid permet d'accéder rapidement, grâce à une lecture directe sur des tables, à la valeur de la pression partielle de soluté dans le courant gazeux. Pour l'établissement de très faibles pressions partielles, il s'est avéré indispensable d'abaisser la température du point froid jusqu'à - 40°C, ce qui a été réalisé en reliant le thermostat à un appareil frigorifique, "Colora", type T.K.67.

L'ensemble détecteur-colonne d'échantillon-vanne est immergé dans un autre thermostat dont la température est contrôlée grâce à un système "SECASI" avec une précision de $\pm$ 0,1°C. Des serpentins placés à l'entrée et à la sortie du détecteur assurent un bon équilibrage thermique. La tubulure et les raccords "Swagelok" sont en acier inoxydable.

II.2 - LA CHROMATOGRAPHIE D'ELUTION

II.2.1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES EN CHROMATOGRAPHIE

a) Volume de rétention spécifique

Par définition, le volume de rétention spécifique est le volume de rétention, ramené à 0°C, relatif à l'unité de masse de phase fixe. On pose :

Vg	:	volume de rétention spécifique
m	:	masse d'échantillon (phase fixe)
l	:	distance de rétention
D_s	:	débit du gaz vecteur dans la colonne
D_m	:	débit du gaz vecteur mesuré dans le débitmètre (25°C)
v	:	vitesse de déroulement de papier
Pe	:	pression à l'entrée de la colonne
Ps	:	pression à la sortie de la colonne
T	:	température de la colonne (Kelvin)
j	:	coefficient de JAMES et MARTIN

Par définition, si la vitesse du gaz vecteur est constante le long de la colonne (Pe = Ps), on a :

$$Vg = \frac{1}{m} \cdot \frac{lD_s}{v} \cdot \frac{273}{T}$$

En réalité, la vitesse d'écoulement du gaz vecteur varie le long de la colonne par suite des pertes de charge (Pe ≠ Ps). Une correction est effectuée en multipliant Vg par le coefficient j :

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(\frac{Pe}{Ps})^2 - 1}{(\frac{Pe}{Ps})^3 - 1}$$

D'autre part, $D_s = D_m \frac{T}{298}$, si la température ambiante est de 25°C

D'où : $$Vg = j. \frac{l\ D_m}{m\ v} \cdot \frac{273}{298}$$ (relation 3)

b) Efficacité de la colonne

Si l est la distance de rétention, d, la largeur du pic obtenu (ou $\frac{d}{2}$, la largeur du pic à mi-hauteur), on définit l'efficacité d'une colonne par le nombre n de plateaux théoriques :

$$n = 16 \left(\frac{l}{d}\right)^2 \qquad \text{(relation 4)}$$

Hauteur équivalente à un plateau théorique H.E.P.T.

$$H.E.P.T. = \frac{L}{n}$$

L étant la longueur de la colonne

Equation de van DEEMTER (45)

$$H.E.P.T. = 2\lambda d_p + 2\gamma\frac{D_M}{\bar{U}} + \frac{8}{\pi^2}\frac{k'}{(1+k')^2}\frac{e_f^2}{D_f}\bar{U} \qquad \text{(relation 5)}$$

Signification des symboles :

λ	:	paramètre caractérisant les irrégularités de remplissage
d_p	:	diamètre des grains du support
γ	:	facteur de GIDDING ou de tortuosité indiquant la correction à introduire pour divers chemins parcourus par le gaz vecteur dans la colonne
D_M	:	coefficient de diffusion moléculaire dans la phase mobile
$\bar{U}$	:	vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur dans la colonne
k'	:	facteur de capacité = coefficient de partage $\times$ $\frac{\text{volume de phase (fixe)}}{\text{volume gazeux de la colonne}}$
e_f	:	épaisseur du film de phase fixe
D_f	:	coefficient de diffusion moléculaire en phase fixe

Pratiquement on utilisera l'équation :

$$H.E.P.T. = A + \frac{B}{\bar{U}} + C\bar{U} \qquad \text{(relation 6)}$$

A	:	constante représentant la diffusion turbulente
B	:	constante représentant la diffusion axiale
C	:	constante représentant la résistance au transfert de masse

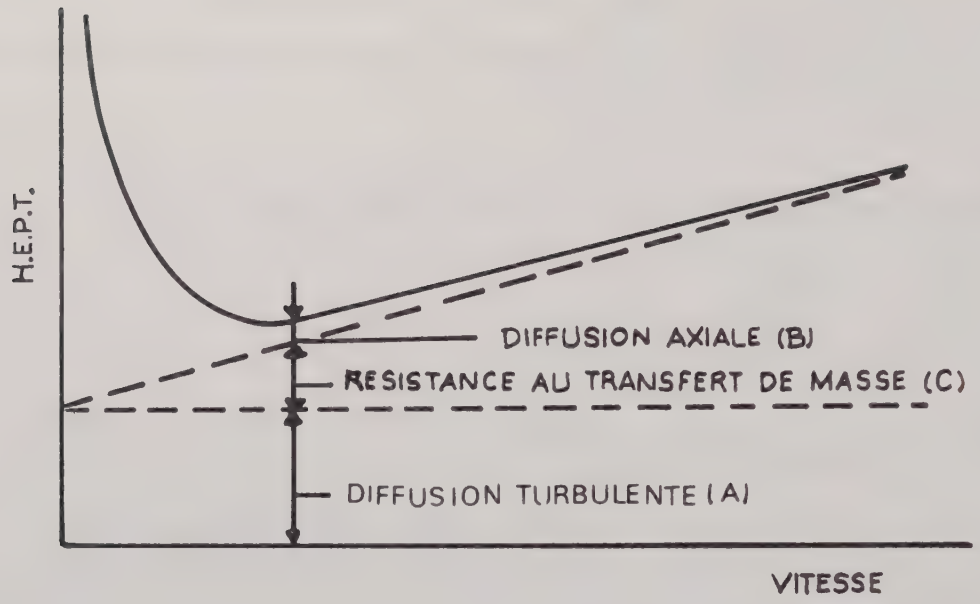


FIGURE 14

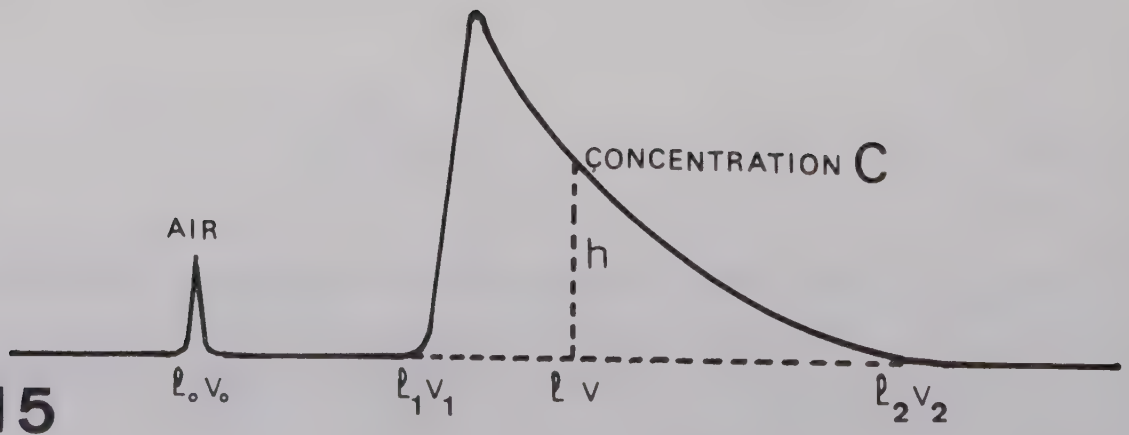


FIGURE 15

La figure 14 montre le type de courbe obtenue (H.E.P.T. = $f(\bar{U})$) dans le cas d'un équilibre chromatographique correct.

Influence de la température sur l'efficacité

La variation de la H.E.P.T. avec la température suit une loi analogue à celle donnée pour le débit dans la relation 6 :

$$H.E.P.T. = A' + \frac{B'}{T} + C'T \qquad (46) \qquad \text{(relation 7)}$$

Influence de la température sur les valeurs de rétention

Pour une même vapeur, les volumes de rétention spécifiques varient avec la température, suivant :

$$\log V_g = \frac{-\Delta H}{2,3\ RT} + \text{constante} \qquad \text{(relation 8)}$$

ΔH : chaleur de sorption du soluté par la phase fixe
T : température (Kelvin)
R : constante des gaz parfaits

Relation entre le nombre d'atomes de carbone dans une série homologue et les caractéristiques de rétention

Les volumes de rétention spécifiques des composés d'une même série homologue varient en fonction du nombre x d'atomes de carbone suivant:

$$\log V_g = ax + b \qquad \text{(relation 9)}$$

a et b étant des constantes caractéristiques de la série.

c) Conditions de chromatographie idéale

Pour que la chromatographie puisse être considérée comme idéale, il faut, en chromatographie d'adsorption comme en chromatographie de partage, que :

- les volumes de rétention spécifiques soient indépendants du débit de gaz vecteur et de la quantité de soluté injectée,
- la courbe de van DEEMTER présente un minimum,
- le logarithme du volume de rétention varie linéairement avec $\frac{1}{T}$
- le logarithme du volume de rétention des composés d'une même série homologue varie linéairement avec le nombre d'atomes de carbone de ces composés.

II.2.2 TRACÉ D'UNE ISOTHERME EN CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION

Lorsque les conditions d'équilibre sont jugées satisfaisantes, il est possible de tracer l'isotherme de sorption $a = f(P)$ ou $a = f(P/P_o)$ à partir des données chromatographiques.

a : masse de soluté fixé par unité de masse de la phase solide (souvent exprimée en pourcentage)
P : pression partielle du soluté dans la phase mobile
P_o : pression maximale de vapeur du soluté à la température de la colonne.

Nous donnons en annexe (n° 1) une démonstration des équations permettant ce tracé, établies par SAINT-YRIEIX (4 elles sont équivalentes à celles données par GLUECKAUF (48), HUBE et KEULEMAN (49) et CREMER (50).

a) Expressions des grandeurs mesurables :

Considérons, figure 15, le pic obtenu par injection d'une masse m_A d'adsorbat.
(l_1, V_1) et (l_2, V_2) étant respectivement les distances et les volumes de rétention expérimentaux correspondant au début et à la fin du pic.
En posant :
C : concentration du soluté dans la phase mobile (en masse par unité de volume)
h : hauteur du point, sur le chromatogramme, correspondant à la concentration C
T : température Kelvin de la colonne
Ds : débit de gaz vecteur à la température T
v : vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur
A : masse molaire de l'adsorbat
d_A : masse volumique de l'adsorbat liquide injecté
m_A : masse d'adsorbat injecté
V_A : volume d'adsorbat injecté
S_{pic} : surface du pic obtenu par injection de m_A
m : masse de la phase fixe
L : longueur de colonne
Vo : volume libre de la colonne
a : masse d'adsorbat fixé par unité masse de phase fixe

les équations établies (annexe 1) sont les suivantes (toutes les grandeurs étant en unités MKSA) :

$$p = \frac{V_A \, d_A \, v \, h \, R \, T}{Ds \, A \, S \, pic} \qquad \text{(relation 10)}$$

$$a = \frac{V_A \, d_A}{m.Spic} \int_o^h (1-1_o) \, d \, h \qquad \text{(relation 11)}$$

Le point de coordonnées (l, h) doit être choisi sur la portion du pic correspondant à un état d'équilibre entre les concentrations de soluté dans les phases fixe et mobile.

Pour vérifier la présence d'un état d'équilibre, il est nécessaire préalablement d'effectuer une série d'injections et de prendre en considération l'ensemble des chromatogrammes obtenus.

Ainsi, lorsque les chromatogrammes sont étalés, deux types de pics peuvent être distingués, ceux ayant un front diffus et ceux ayant une traînée diffuse (figure 16). Dans le cas des pics à front diffus et queue abrupte (51), les points de coordonnée (l, h) où l'équilibre est atteint seront choisis sur le front qui est l'enveloppe de l'ensemble des pics obtenus pour différentes injections. Dans le cas des pics à front aigu et traînée, ces points seront choisis sur la traînée du pic où l'enveloppe des différents pics obtenus peut être déterminée.

Par exemple pour un pic à front aigu (figure 17), nous choisirons un point sur la traînée, ainsi :

$$\int_o^h (1 - 1_o) \, dh = S_{ads}$$ (surface hachurée de la figure 17)

et d'après la relation 11 : $a = \frac{V_A \, d_A \, S_{ads}}{m \, S_{pic}}$ (relation 12)

b) Influence de la forme de l'isotherme sur les chromatogrammes

Nous avons pu vérifier avec différentes phases fixes polymériques et divers adsorbats, tous les cas décrits par KISELEV (51) et CONDER (52). Ces différents cas peuvent se résumer par les schémas suivants :

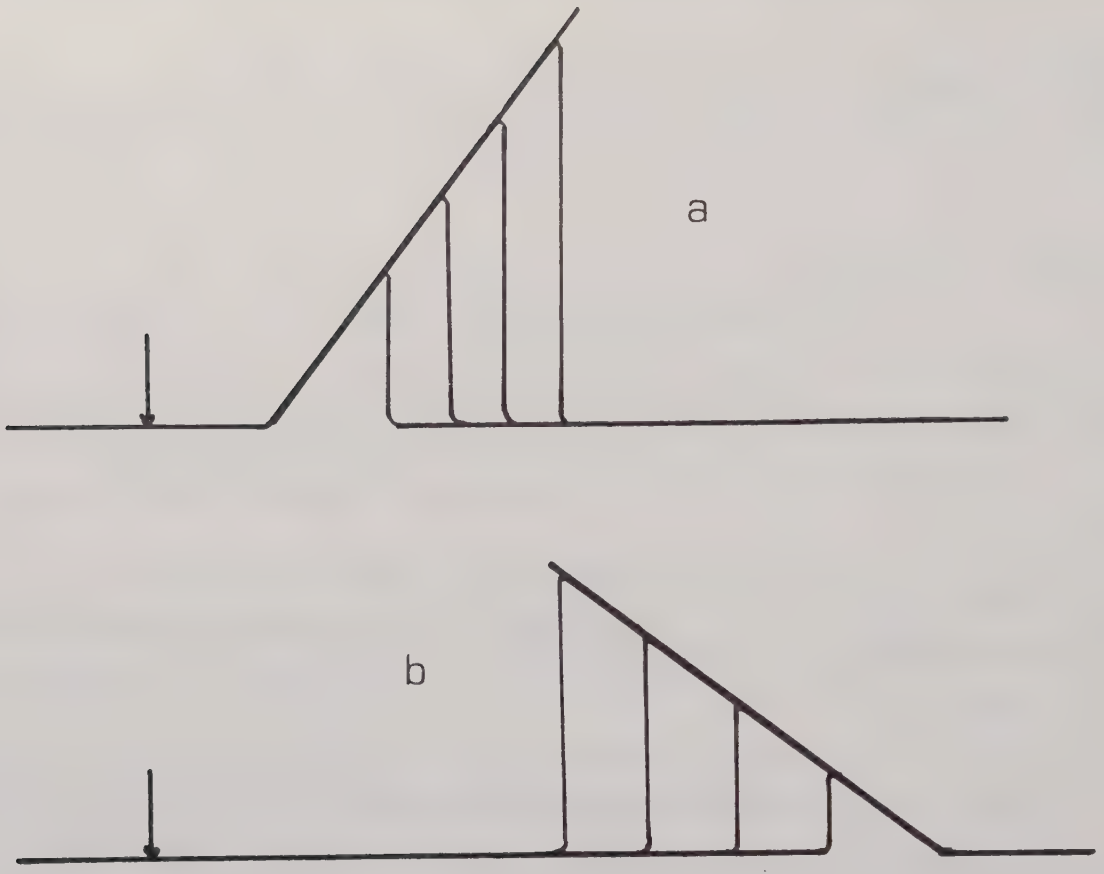


FIGURE **16**

Schéma théorique de l'évolution des pics chromatographiques
a) front diffus sans traînée
b) front aigu avec traînée

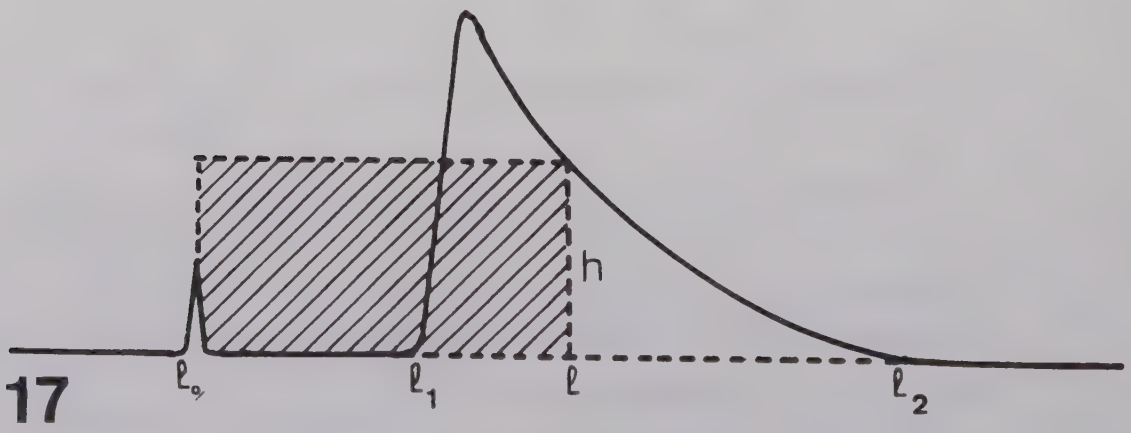
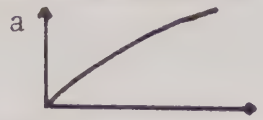
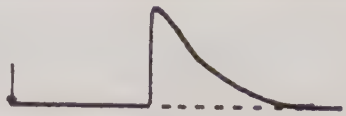
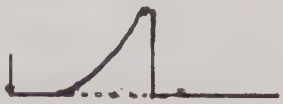
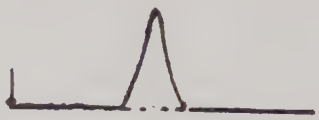
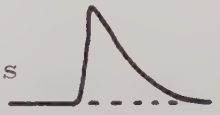
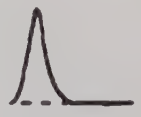
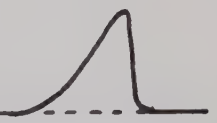


FIGURE **17**

Tableau VIII

type de l'isotherme suivant la classification B.E.T.	forme de l'isotherme	Chromatogrammes
type 1		
type 3		
linéaire, (chromatographie idéale)		
type 2		aux faibles pressions partielles  au niveau du point d'inflexion  aux fortes pressions partielles 

II.2.3 - DETERMINATION DES CHALEURS D'INTERACTION EN CHROMATOGRAPHIE IDEALE

La chaleur d'interaction ΔH est la variation d'enthalpie mise en jeu par une mole de soluté lors de sa fixation sur le support (phase fixe). Cette énergie dépend donc du mode de sorption des molécules de soluté :

- adsorption à la surface de la phase fixe (chromatographie d'adsorption),
- diffusion puis dissolution dans la masse de la phase fixe (chromatographie de partage).

a) Mesure à partir des isothermes de sorption

Lorsque les isothermes de sorption à l'équilibre sont connues, la technique la plus utilisée est l'application de la formule de CLAPEYRON :

$$\text{Log } P = \frac{\Delta H}{RT} + \text{Cst} \qquad \text{(relation 13}$$

En pratique, on trace les isothermes de sorption à différentes températures et on détermine les pressions partielles de soluté correspondant à une même quantité a retenue sur la phase fixe.

la relation 13 devient : $\frac{\partial \text{Log } P}{\partial (1/T)} = - \frac{(\Delta H)_a}{R}$ (relation 14

$\frac{(\Delta H)_a}{R}$ est la pente de la tangente à l'isostère Log P = f(1/T) au point d'abscisse 1/T.

Dans le cas où l'isostère précédenteest rectiligne au voisinage de la température étudiée, $\frac{(\Delta H)_a}{R}$ est constant et représente alors la pente de l'isostère :

$$\text{Log } P = \frac{(\Delta H)_a}{RT} + \text{constante} \qquad \text{(relation 15}$$

b) Mesure à partir des volumes de rétention spécifiques

Pour une température T déterminée, on a vu d'après la définition du Vg (relation 3) et les équations introduites en annexe n° 1, que :

$$\frac{da}{dC} = \frac{T}{273\ j} \cdot Vg$$

or : $C = \frac{PA}{RT}$

nous en déduisons : $\frac{da}{dp} = \frac{A}{273\ R\ j} \cdot Vg$

$\frac{A}{273\ R\ j} \cdot Vg$ est la pente de l'isotherme a = f(P)

Si le système étudié correspond à de la chromatographie idéale, c'est-à-dire, soit chromatographie de partage, soit chromatographie de sorption, avec isotherme linéaire, nous pouvons écrire :

$$\frac{a}{P} = \frac{A}{273\ R\ j} \cdot Vg \qquad \text{soit :} \quad P = \frac{1}{Vg} \cdot \frac{273\ R\ ja}{A}$$

Pour une valeur déterminée de a et de T, 273 R ja/A est constant :

$$\log P = - \log Vg + \text{constante}$$

En remplaçant log P par sa nouvelle valeur dans la relation (14), nous obtenons :

$$\frac{\partial \log Vg}{\partial (1/T)} = - \frac{(\Delta H)a}{R} \qquad \text{(relation 16)}$$

soit en intégrant :

$$\log Vg = - \frac{(\Delta H)a}{RT} + \text{constante} \qquad \text{(relation 17)}$$

$-(\Delta H)a/R$ est alors la pente de l'isostère.

Si les isothermes ne sont pas linéaires, la relation (17) ne sera utilisée que pour calculer la chaleur de sorption $(\Delta H)_{a=o}$ du soluté à concentration nulle.

$$\log V_{go} = \frac{-(\Delta H)a=o}{RT} + \text{constante} \qquad \text{(relation 18)}$$

V_{go} = volume de rétention du soluté extrapolé à concentration nulle.

II.2.4 - DISCUSSION

a) En chromatographie idéale (chromatographie de partage ou chromatographie d'adsorption à isotherme linéaire): aucune précaution particulière n'est nécessaire pour appliquer l'ensemble des relations établies.

Test permettant d'indiquer si les conditions de chromatographie idéale sont remplies : on vérifiera que la distance de rétention est constante pour des injections de quantités variables de soluté (sans atteindre bien sûr la saturation de la colonne).

b) En chromatographie non idéale (chromatographie d'adsorption à isotherme non linéaire ou juxtaposition de chromatographie d'adsorption et de partage), un certain nombre de précautions sont à prendre avant d'exploiter les données chromatographiques :

1. Etude des conditions d'équilibre chromatographique.

Les paramètres à faire varier sont, outre la température :

- la géométrie de la colonne
- la géométrie du support solide (phase fixe)
- le tassement dans la colonne (influence des pertes de charge)
- le débit de gaz vecteur

Cette étude systèmatique doit aboutir au tracé des courbes de van DEEMTER et au choix du débit le plus efficace.

Test permettant de vérifier l'état d'équilibre :

Le calcul du volume de rétention spécifique à différents débits du gaz vecteur permet de se rendre compte rapidement si l'état d'équilibre a été atteint. En effet, si l'équilibre est atteint, aussi bien en chromatographie d'adsorption que de partage, Vg devra être indépendant du débit. En chromatographie de partage non équilibrée, Vg augmentera avec la diminution du débit (cinétique de diffusion lente). On verra qu'à très fort débit, la contribution de la chromatographie de partage pourra même devenir négligeable devant la chromatographie d'adsorption.

2. Etude de l'évolution de la forme des pics obtenus pour différentes quantités injectées.

Une telle étude conduit à :

- préciser instantanément la forme de l'isotherme (tableau VIII),
- déterminer les limites d'intégration de l'équation 11 (choix du front ou de la trainée.

Quant aux chaleurs isostériques déterminées en chromatographie non idéale, même si l'équilibre chromatographique est atteint, il faut déterminer les valeurs de Vg correspondant à différentes températures pour une même quantité fixée. Pour cela, il faudrait, à différentes températures, que tous les pics aient la même hauteur avec un réglage constant de la sensibilité de l'appareillage. Pratiquement, ces conditions sont irréalisables. Nous avons donc choisi, dans le cas de non idéalité, de considérer uniquement les distances de rétention extrapolées à quantité fixée nulle, d'autant plus que ces conditions sont les seules qui permettent d'une part de considérer la vitesse du flux constante au cours de l'élution et, d'autre part, d'assimiler le mélange gaz vecteur + soluté à un gaz parfait.

II.3 - LA CHROMATOGRAPHIE FRONTALE

II.3.1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

a) Principe

L'analyse chromatographique frontale consiste à faire pass d'abord sur une colonne d'échantillon, préparée dans les mêmes condi tions qu'en analyse par élution, le gaz vecteur (hélium) jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable (figure 18). On détermine le temps de rétention Δt d'un gaz non adsorbé (air) qui correspond au temps que met le gaz vecteur pour traverser l'appareillage.

Puis, à un instant donné to, on remplace le gaz porteur pur par un mélange gaz porteur-soluté de concentration constante C_s en soluté, le débit restant identique à celui choisi pour le gaz vecteur seul.

L'état d'équilibre de sorption-désorption est atteint lorsque la hauteur du palier du chromatogramme obtenu ne varie plus et correspond à la concentration C_s en adsorbat dans le courant gazeux. On remplace alors, à l'instant t, le courant de gaz vecteur contenant le soluté, par un courant d'hélium pur. Cette commutation est enregistrée sur le chromatogramme comme le début de la courbe de désorption. La fin du processus de désorption sera marquée par le retour à la ligne de base horizontale.

La surface hachurée S_{ads} est proportionnelle à la quantité de soluté retenue par l'échantillon lors du phénomène de sorption. La surface hachurée $S_{dés}$ est proportionnelle à la quantité de soluté libérée par l'échantillon lors du phénomène de désorption. Si le pro cessus de sorption-désorption est seulement physique, c'est-à-dire s'il n'y a pas de rétention irréversible du soluté par l'adsorbant, les surfaces S_{ads} et $S_{dés}$ devraient être sensiblement égales, dans la mesure où un phénomène de désorption lente (diffusion) n'entraîne pas une trainée excessive, c'est-à-dire une indétermination notable sur $S_{dés}$.

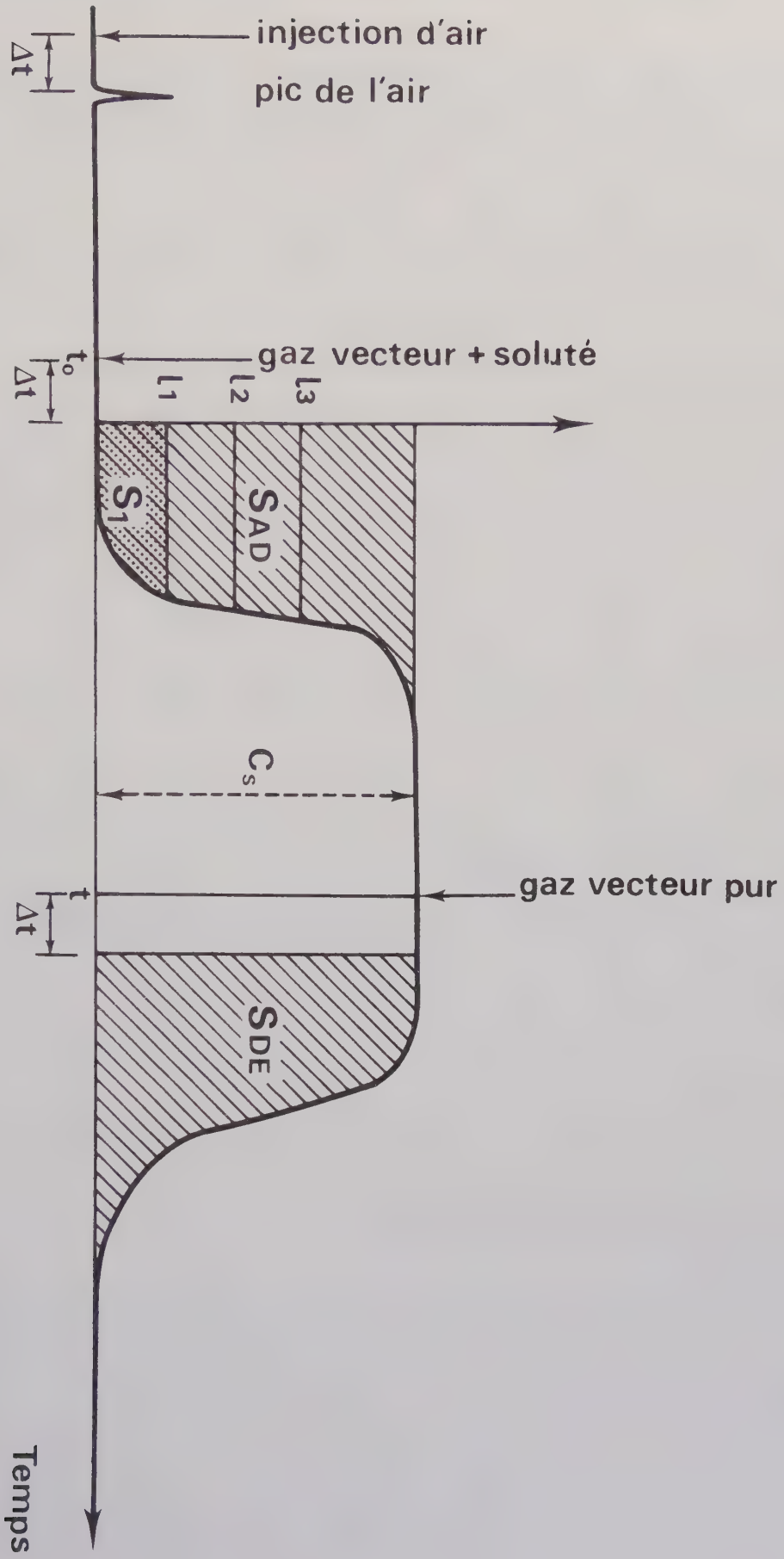

injection d'air
pic de l'air
Δt
t_o
Δt
gaz vecteur + soluté
l_1
l_2
l_3
S_1
S_{AD}
C_s
t
Δt
gaz vecteur pur
S_{DE}
Temps

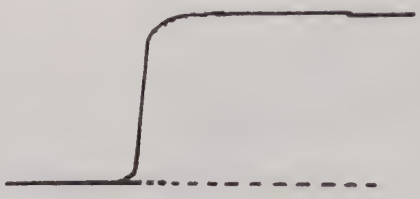
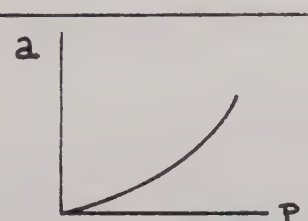
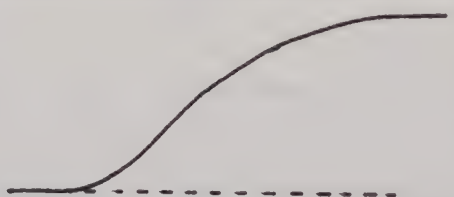
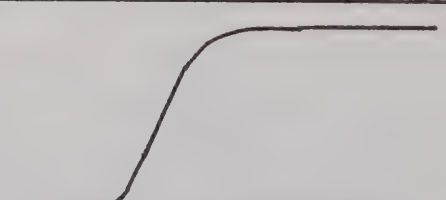
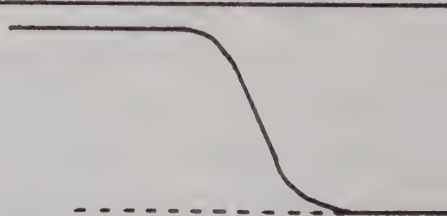
FIGURE 18

b) Influence de la forme de l'isotherme sur les chromatogrammes.

On trouve dans la littérature (34,36,37,38,42,43,53) un ensemble de données qui ont été classées et analysées par CONDER (52) et DANEYROLLE (44).

Les différents cas possibles sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IX

forme de l'isotherme	front du pic	queue du pic
		
		
		

c) Tracé des isothermes

On a vu en chromatographie d'élution que l'équation de base du bilan massique du processus de sorption-désorption dans une colonne chromatographique conduit à la relation :

$$a = \frac{1}{m} \int_{o}^{c} V_g dC \qquad \text{(relation 19)}$$

Il faut rappeler que cette formule est liée à la validité de diverses hypothèses d'idéalité, en particulier :

1. la vitesse "volumique" du gaz porteur seul doit être égale à la vitesse "volumique" de la phase mobile. Or, si la fraction molaire de l'adsorbat dans le mélange à l'arrière-front devient importante, la viscosité dans cette région diffère de celle du gaz porteur pur à l'avant du front. Il s'ensuit que la pression à l'entrée de la colonne varie continuellement pendant la progression du front le long de la colonne (le débit étant maintenu constant) et la relation 19 ne s'applique plus. Ce fait limite la validité de la méthode à de faibles fractions molaires d'adsorbat dans la phase gazeuse (inférieures à 10% environ) et empêche un tracé complet de l'isotherme jusqu'aux fortes pressions partielles aux températures élevées. On pourra tenir compte des effets de pertes de charge à l'intérieur de la colonne en multipliant le volume de rétention Vg par le facteur correctif de James et Martin (relation 3), ou en choisissant des conditions expérimentales telles que la pression Pe à l'entrée de la colonne ne dépasse pas de plus de quelques pourcents la pression Ps à la sortie.

2. le débit Ds du gaz porteur doit rester constant, ce qui est réalisé grâce aux régulateurs de débit. Mais la grandeur mesurée au débitmètre à bulle de savon à la température Ta et à la pression Pa ambiante doit être ramenée à la température Tc et à la pression Pc dans la colonne, ce qui conduit à multiplier Ds par le rapport : $\frac{Tc}{Ta} \cdot \frac{Pa}{Pc}$ On pourra prendre $Pc = \frac{Ps}{j} \frac{Pe + Ps}{2}$ pour de faibles gradients de pression à l'intérieur de la colonne.

L'équation 19 permet alors de calculer a pour différentes valeurs de la concentration C ou de la pression partielle P du soluté dans la phase gazeuse, c'est-à-dire de déterminer l'isotherme de sorption $a = f(c)$ ou $a = f(P)$. La valeur de la pression partielle P est obtenue par lecture directe sur les tables à partir de la température du point froid.

La déviation h de la plume de l'enregistreur sur un chromatogramme est proportionnelle à la concentration C

$$C = k\,h \qquad \text{où} \qquad dC = k.dh \qquad \text{(relation 20)}$$

k = constante de réponse du détecteur.

Il a été vérifié que la réponse du détecteur est bien linéaire aux températures et aux pressions partielles considérées, tant que la quantité d'adsorbat dans le gaz vecteur est inférieure à 10 %.

D'autre part, lors du phénomène de sorption, on a :

$$Vg = Ds\ (t - t_o) = \frac{D_s}{v}\ (1 - l_o) \qquad \text{(relation 21)}$$

t_o et l_o sont le temps et la distance de rétention d'un corps non sorbé.

t et l sont le temps et la distance de rétention de l'adosrbat considéré jusqu'à l'apparition de la concentration C_s sur le chromatogramme (palier horizontal)

v est la vitesse de déroulement du papier.

En introduisant les relations 20 et 21 dans l'équation 22, il vient

$$a = \frac{D_s\ k}{vm} \int_o^h (1-l_o)\ dh$$

mais $$\int_o^h (1-l_o)\ dh = S_{ads}$$

$$k = \frac{c}{h} = \frac{P}{RTh} \cdot A \qquad A = \text{masse molaire de l'adsorbat}$$

L'équation de l'isotherme de sorption sera :

$$a = f(P) = \frac{D_s \cdot P.A}{m.v.R.T.h} \cdot S_{ads} \qquad \text{(relation 22)}$$

Si l'on tient compte des corrections à apporter à la mesure du débit

$$a = f(P) = \frac{A \cdot D_s}{m.v.R.h} \cdot \frac{1}{Ta} \cdot \frac{Pa}{Pc} \cdot P \cdot S_{ads} \qquad \text{(relation 23)}$$

Toutes les grandeurs étant mesurées en unités MKSA , a étant exprimé en kg d'adsorbat par kg d'adsorbant.
En pratique, on portera en ordonnée la masse de soluté fixée pour cent unités de masse d'adsorbant et en abscisse le rapport P/P_o (P_o étant la pression de vapeur saturante à la température de colonne T considérée).

Il est aussi indispensable de tenir compte des phénomènes de sorption sur les parois métalliques de la colonne et de diffusion de la vapeur de soluté dans la phase gazeuse. Pour cela, on a tracé l'isotherme de sorption des adsorbats sur la colonne vide, et on a

retranché, pour chaque valeur de P/P_o, la quantité d'adsorbat ainsi retenue, de la quantité a précédemment définie. Notons toutefois que cette correction n'est utile que lorsque le système (adsorbant-adsorbat) étudié est tel que le taux maximum d'adsorbat fixé est très faible (inférieur à 0,1 % aux fortes pressions partielles relatives). Ce sera, par exemple, le cas de la sorption d'eau sur du chlorure de polyvinyle.

II.3.2 - APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE FRONTALE A L'ETUDE DE LA CINETIQUE DE SORPTION

La technique chromatographique frontale permettant de suivre en fonction du temps l'obtention de l'état d'équilibre de sorption, il est possible d'accéder à des grandeurs cinétiques. En effet, certaines vapeurs injectées en continu peuvent, d'une part s'adsorber à la surface du polymère utilisé comme phase stationnaire, d'autre part diffuser au sein de cette phase. Toutes les études de la diffusion font appel aux lois de FICK que nous rappelons brièvement.

a) Lois de FICK

Nous nous limiterons à l'étude des systèmes dans lesquels la diffusion s'opère dans le sens de l'épaisseur du polymère. Ainsi la concentration ne dépend que de la distance séparant le point considéré de la surface du polymère.

Première loi de FICK

Elle exprime que dans une direction perpendiculaire à la surface, le débit F est proportionnel au gradient de concentration de l'agent diffusant. La constante de proportionnalité D est appelé "diffusivité" ou "coefficient de diffusion"

$$F = - D \frac{\partial c}{\partial x} \qquad \text{(relation 24)}$$

D est homogène au rapport d'une surface à un temps.

Deuxième loi de FICK

De la première loi de FICK, il est facile de déduire la variation de concentration au cours du temps $\partial C / \partial t$ dans un élément de volume compris entre les abscisses x et $x + dx$.

Le gradient de concentration à l'entrée de cet élément de volume est :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x$$

De même, le gradient de concentration à la sortie de cet élément est :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x+dx} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x . dx$$

Ainsi le nombre de molécules qui entrent ou qui sortent par unité de surface et par seconde est :

à l'entrée : $- D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x$

à la sortie : $- D \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x . dx\right]$

Ladifférence entre ces deux expressions donne le nombre de molécules en contact avec le polymère quand une seconde s'est écoulé soit :

$$D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x . dx$$

La variation de concentration avec le temps $\partial C/\partial t$ est donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

deuxième loi de FICK (relation 25)

Nous ne citerons ici que les résultats proposés dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle créeepar une sorption (ou une désorption) dans un solide plan de faible épaisseur.

Lorsque l'ensemble de la plaque solide initialement à une concentration uniforme en substance diffusante est maintenu pendant tout le processus de diffusion dans un milieu extérieur de concentration de diffusant constant , BARRER (56) propose l'équation suivante :

$$\frac{Mt}{M\infty} = 1 - \sum_{n=o}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp. \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}$$

(relation 26

Mt : quantité de substance diffusante qui a pénétré le solide à l'instant t.

M∞ : quantité qui aura pénétré après un temps de sorption infini

D : Coefficient de diffusion

L : épaisseur de la plaque

n : nombre entier

On trouvera dans "The Mathematics of Diffusion" de J. CRANK (58) les développements possibles de cette équation ainsi que les approximations permettant de ne conserver soit que le premier terme, soit le terme de convergence de cette série.
Nous nous bornerons, dans ce travail, à appliquer les deux solutions proposées par LONG (57) :

- au voisinage du premier stade de la diffusion (approximation dite "aux temps courts")
- au voisinage du dernier stade de la diffusion (approximation dite "aux temps longs").

b) - Premier stade de la diffusion

En conservant uniquement le premier terme d'une série obtenue par approximation "aux temps courts", LONG aboutit à la relation simplifiée :

$$\frac{Mt}{M_\infty} = K \frac{\sqrt{t}}{L} \qquad \text{(relation 27)}$$

Lorsque le phénomène de diffusion suit les lois de FICK, la fonction $Mt/M_\infty = f(\sqrt{t})$ est linéaire au début du processus de sorption ou de désorption.
La valeur de K peut être approximativement déterminée, CRANK (58-59) propose :

$$\frac{Mt}{M\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D.t}{L^2}\right)^{1/2} \qquad \text{(relation 28)}$$

La méthode de calcul consistera alors à porter Mt/M_∞ en fonction de $\sqrt{t}$; le coefficient de diffusion D sera déduit de la pente de la portion linéaire de la courbe.

Lorsque la partie linéaire de la courbe se prolonge au-delà de $Mt/M_\infty = 0,5$ (ce qui sera le cas dans notre étude de la diffusion de l'eau sur les fibres de polytéréphtalate d'éthylène-glycol), il est intéressant d'effectuer le calcul de D à la demi désorption c'est-à-dire lorsque $Mt/M_\infty = 0,5$ et $t = t_{1/2}$, on a alors :

$$D = \frac{0,04919\ L^2}{t_{1/2}} \qquad \text{(relation 29)}$$

c) - Dernier stade de la diffusion

En ne gardant de la série de l'équation 26 que son terme exponentiel, LONG (57) aboutit à l'équation suivante, valab pour les temps longs :

$$\frac{d \log \left(\frac{M_\infty - Mt}{M_\infty}\right)}{dt} = \frac{-\pi^2 D}{2,3\ L^2} \qquad \text{(relation 30)}$$

En désorption, la méthode que nous utiliserons est celle proposée par FRENSDORFF (60) qui consiste à porter $\log \frac{M_\infty - Mt}{M_\infty}$ en fonctio du temps. Le coefficient de diffusion à concentration nulle Do se déduit de la pente a de la partie linéaire finale.

$$a = \frac{\pi^2 D.}{2,3 L^2} \qquad \text{(relation 31)}$$

d) - Calcul de l'énergie d'activation

Dans les domaines du processus de désorption où l'un ou l'autre des relations 28 ou 30 est applicable, il est possible de calculer l'énergie d'activation Ed du phénomène activé de diffusion en appliquant la relation :

$$D = Do \quad \exp \frac{-Ed}{RT} \qquad \text{(relation 32)}$$

ou encore : $\log D = \log Do - \frac{Ed}{R} \cdot \frac{1}{T}$ (relation 33)

Il suffira de calculer le coefficient de diffusion à différentes températures et de déterminer la pente de la droite re présentant la fonction log D = f(1/T) pour obtenir l'énergie d'act vation Ed.

II.3.3 - DISCUSSION

a) Validité des isothermes en chromatographie frontale

Nous avons testé l'ensemble de notre montage et la méthode de calcul en traçant deux isothermes de sorption d'eau su des composés très différents. L'un était une poudre de polyglycin préparée et étudiée au laboratoire de chimie macromoléculaire de LYON, poudre avec laquelle le très grand taux de fixation d'eau e l'important gonflement avaient été mesuréspar méthode statique (5

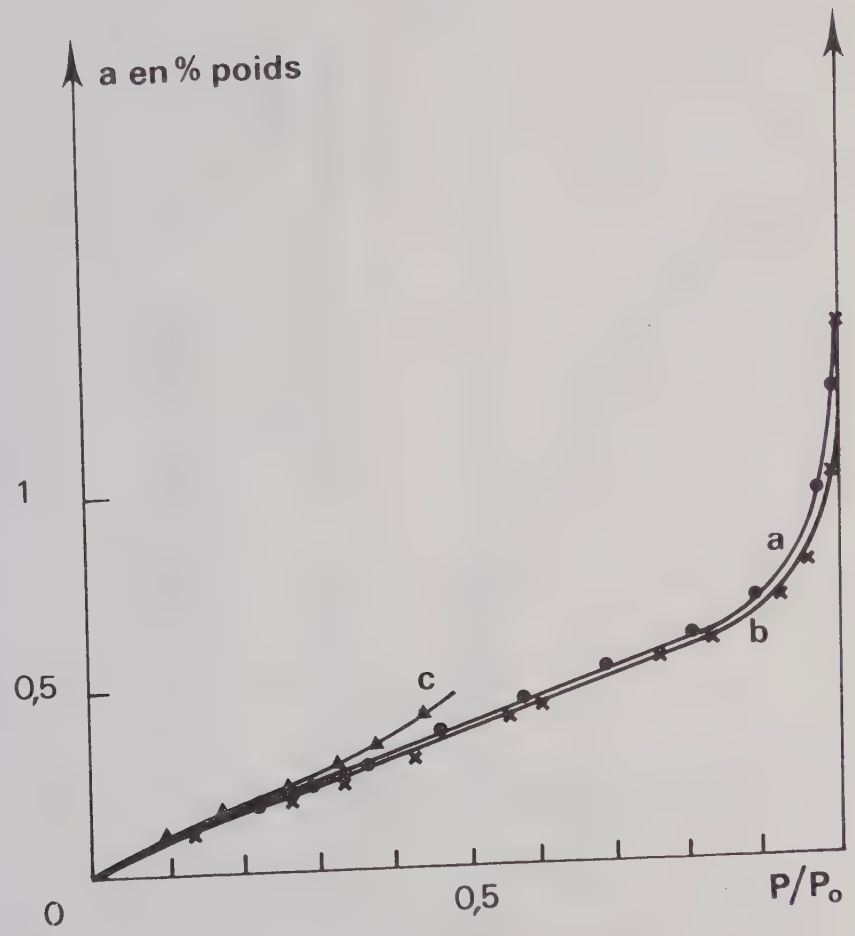


FIGURE 19

Isotherme de sorption de la vapeur d'eau sur des fibres de polytéréphtalate d'éthylène-glycol à 20° C

a) Méthode statique.
b) Analyse chromatographique frontale.

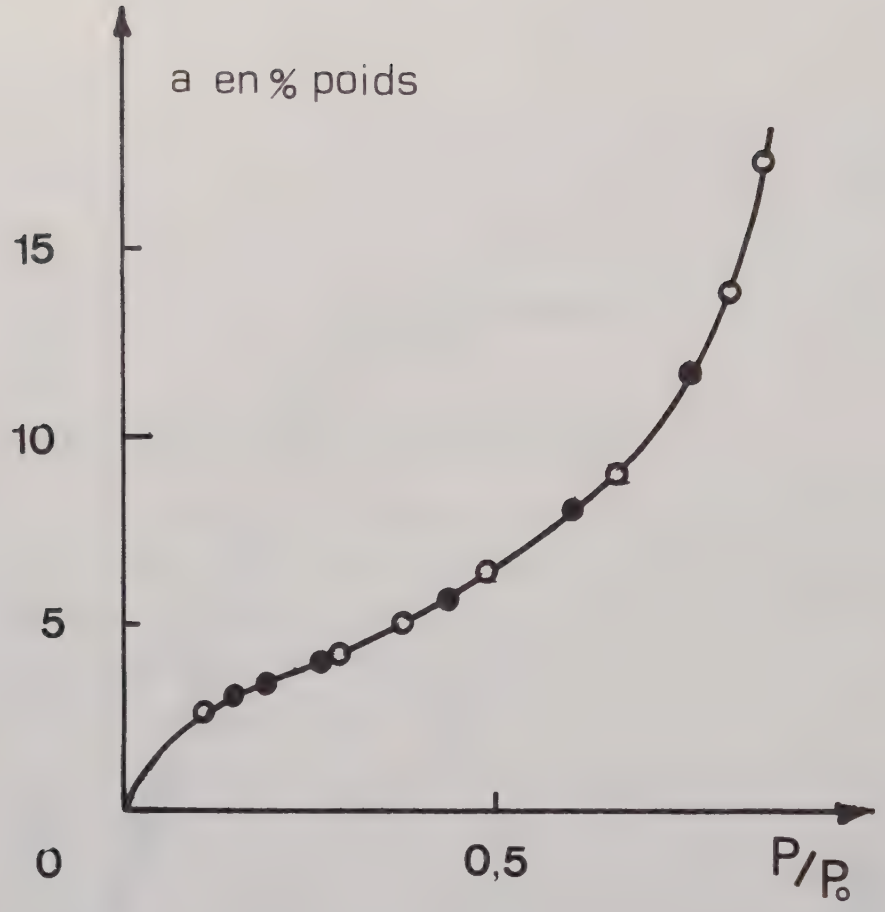


FIGURE 20

Isotherme de sorption de la vapeur d'eau
sur la polyglycine I

○ Isotherme statique.
● Isotherme en analyse chromatographique frontale.

L'autre échantillon était du polytéréphtalate d'éthylène-glycol en fibres dont l'isotherme déterminée par méthode statique (55) nous était connue.

Pour les deux échantillons aussi différents dans leurs taux de fixation d'eau que dans leurs aspects physiques, la concordance avec les isothermes tracées par méthode statique peut être constatée sur les figures 19 et 20.

Les écarts entre les isothermes déterminées d'une part par méthode statique et d'autre part par notre technique dynamique n'ont pas dépassé 2 %.

Notons que pour cette étude en chromatographie, les conditions d'idéalité ne sont pas remplies et que la technique d'élution (figure 19) fournit une isotherme dont la validité n'est acceptable qu'aux faibles pressions relatives d'eau, c'est-à-dire lorsque la cinétique de sorption est rapide et l'adsorption constitue certainement la contribution majeure à la sorption.

b) Validité des grandeurs cinétiques fournies par la chromatographie frontale.

La validité de nos mesures de diffusion n'est pas fonction de la technique utilisée, mais du modèle choisi et des conditions aux limites mal définies.
En effet, il faut admettre en sorption que le front de diffusion avance régulièrement dans le polymère. Celui-ci étant semi-cristallin (ou polyphasé) il est évident que des "chemins préférentiels" sont à prévoir.
De même, en désorption, il faut admettre qu'initialement la concentration de diffusant est homogène à l'intérieur de la partie de polymère concernée et qu'un rapide balayage par le gaz vecteur assure, dès le début de la désorption, une concentration nulle de diffusant au voisinage de la surface des fils. Or ces conditions ne sont certainement pas réalisées.Nous ne pourrons donc que définir un modèle de diffusion et calculer descoefficients de diffusion apparents.

Toutefois, la bonne reproductibilité de nos résultats ainsi que la concordance entre les grandeurs fournies par deux exploitations de l'équation de BARRER justifient des études comparatives.

II - 4 MISE EN EVIDENCE DE PHENOMENES DE TRANSITION PAR TECHNIQUE CHROMATOGRAPHIQUE

II.4.I - ANOMALIE DES DONNEES CHROMATOGRAPHIQUES

Quelques auteurs (6I à 69) ont signalé récemment l'utilisation de la chromatographie d'élution pour la mise en évidence de phénomènes de transition dans des solides servant de phase stationnaire.

Pour certains solutés injectés, la variation du logarithme du volume de rétention spécifique Vg, en fonction de l'inverse de la température absolue, présente une anomalie au voisinage d'un point de transition du polymère servant de phase solide (figure 21

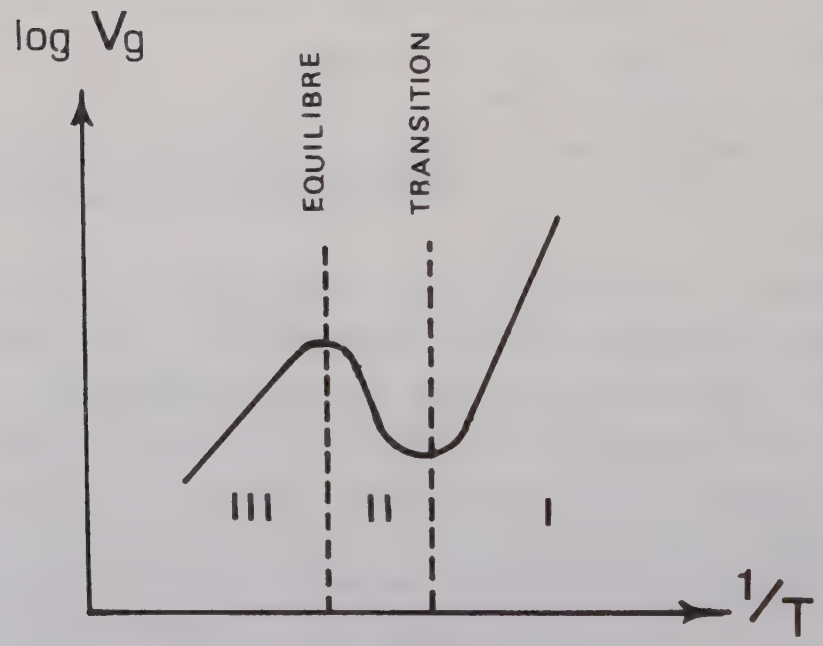


FIGURE 21

On peut distinguer trois zones :

Zone 1 :

L'équilibre chromatographique est réalisé et la pente de cette première partie linéaire de la courbe log Vg = f(1/T) est proportionnelle à la chaleur de sorption (en chromatographie d'adsorption) ou de dissolution (chromatographie de partage).

Zone 2 ou transitoire :

Au niveau de la transition, l'augmentation de la mobilité de segments plus ou moins longs des chaînes macromoléculaires permet aux molécules de soluté de diffuser plus profondément dans le polymère. Cela se traduit par une augmentation de Vg avec la température. Tout au long de cette zone transitoire, l'équilibre chromatographique n'est jamais réalisé.

Zone 3 :

Une fois tous les nouveaux domaines du polymère atteints, l'équilibre chromatographique est rétabli et log Vg = f(1/T) est à nouveau une loi linéaire.

Pour que les résultats obtenus à différentes températures soient comparables (même concentration de soluté sur le polymère) et que les conditions chromatographiques soient aussi proches que possible des conditions idéales, tous les volumes de rétention que nous déterminerons correspondront à des valeurs extrapolées à volume injecté nul.

En effet, dans ces conditions :

- l'écart entre les distances de rétention obtenues par les différentes méthodes de mesure (sommet du pic, demi-base et centre de gravité) tend vers zéro.

- les quantités de soluté fixées sont nulles, donc constantes,

- les isothermes de sorption à différentes températures se rejoignent,

- l'équilibre des concentrations en soluté entre les phases fixe et mobile est réalisé.

Pour nous mettre dans ces conditions idéales, nous injectons des quantités différentes de soluté et nous déterminons par extrapolation graphique la distance de rétention correspondant à une injection nulle.

Pour extrapoler, nous avons le choix entre trois méthodes :

- à partir des volumes injectés,
- à partir de la hauteur des pics,
- à partir de la surface des pics.

Théoriquement, les trois courbes extrapolées se rejoignent.

Nous avons choisi l'extrapolation à partir de la hauteur des pics pour les raisons suivantes :

- grande incertitude sur la mesure des volumes injectés (quantités trop faibles),
- rapidité et précision de la mesure de la hauteur des pics,
- la mesure des surfaces est précise, mais moins rapide que la mesure des hauteurs.

II.4.2 - CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION CHROMATOGRAPHIE DE PARTAGE

Au niveau de la température de transition vitreuse Tg d'un polymère, la technique précédente présente un intérêt particulier. En effet, si l'on peut considérer schématiquement cette transition comme :

état vitreux + cristallites ⟶ liquide surfondu + cristallites

la transformation de la phase amorphe d'un état rigide à un état caoutchouteux sera facilement décelable par chromatographie, certains solutés se comportant avec le polymère selon le schéma suivant :

avant Tg : adsorption à la surface du polymère,
après Tg : adsorption à la surface + dissolution du soluté dans une partie du liquide surfondu constitué par la phase amorphe.

Nous passons ainsi d'une chromatographie d'adsorption pure à une chromatographie de partage. Ainsi, cette technique sensible, permet de déceler les transitions vitreuses de polymères très cristallisés, transitions devenues indécelables par d'autres techniques. On verra que cette technique permet aussi de mettre en évidence des transitions apparaissant à des températures supérieures à la température de transition vitreuse.

II.5 - DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE ET DES EXCES D'ENTHALPIE LIBRE DE MELANGE A PARTIR DES DONNEES CHROMATOGRAPHIQUES.

Aux températures supérieures à celle de la transition vitreuse d'un polymère, l'absorption devient le mécanisme prépondérant dans la sorption de certains solutés. La théorie de la partition chromatographique gaz-liquide peut être utilisée pour accéder aux différentes grandeurs thermodynamiques caractérisant le polymère considéré comme solvant liquide (tout au moins dans ses zones amorphes) et le soluté.

Nous rappelerons les principales grandeurs définissant les solutions idéales et les solutions non idéales.

II.5.1 - SOLUTIONS IDEALES

RAOULT utilise l'expression "solution idéale" pour un ensemble de molécules, chimiquement très semblables et de même encombrement, dans lequel toutes les forces d'interaction entre les molécules en présence sont identiques et l'enthalpie de mélange nulle. La pression partielle P_i de chacun des composants est alors proportionnelle à sa fraction molaire x_i dans le liquide (loi de HENRY). Si P_i° est la pression saturante du soluté :

$$P_i = P_i^\circ \cdot x_i \qquad \text{(relation 34)}$$

En fait, la vapeur ne pouvant être qu'exceptionnellement assimilée à un gaz parfait, la pression doit, en toute rigueur, être remplacée par la fugacité f_i.

II.5.2 - SOLUTIONS NON IDEALES

a) Calcul de γ

Dans ce cas, la relation 34 caractérisant les solutions idéales, reste valable à condition d'introduire un facteur correcti

fonction de la fraction molaire x_i du soluté. γ_i est appelé coefficient d'activité du soluté dans le solvant considéré. La connaissance de γ_i permettra d'apprécier les interactions moléculaires dans le mélange et les écarts avec l'idéalité.

La fraction molaire x_i de soluté dans le polymère variant au cours du processus chromatographique, on surmontera cette difficulté en extrapolant tous les résultats à concentration nulle. On obtiendra alors le coefficient d'activité γ_i^∞ du soluté à dilution infinie.

$$\gamma_i^\infty = \text{limite de } \gamma_i \text{ quand } x_i \longrightarrow 0$$

$$P_1 = \gamma_i^\infty \cdot x_i \cdot P_1^\circ \qquad \text{(relation 35)}$$

Si P_1° est la pression saturante du soluté à la température de l'expérience, M_2 la masse moléculaire du constituant de la phase stationnaire et V_g le volume de rétention spécifique (pour 1 g de polymère) ramené à l'état normal (0°C, 1 atm) ; il est possible d'établir (annexe n°2) que :

$$\gamma_1^\infty = \frac{273\ R}{V_g \cdot P_1^\circ \cdot M_2} \qquad \text{(relation 36)}$$

b) Calcul des excès d'enthalpie libre de mélange

La connaissance du coefficient d'activité du soluté dans le polymère supposé liquide, permet d'accéder à l'enthalpie libre partielle molaire d'excès suivant la relation :

$$\overline{\Delta G}_1 \text{ excès} = RT \text{ Log } \gamma_1^\infty \qquad \text{(relation 37)}$$

Rappelons (70) que cette grandeur d'excès mesure l'imperfection du mélange soluté-solvant, c'est à dire la différence entre l'enthalpie libre partielle molaire réelle (mesurée) et l'enthalpie partielle molaire qu'il devrait avoir s'il était parfait.

II.5.3 - DISCUSSION

Pour établir les relations 36 et 37, nous avons vu (annexe n° 2) qu'il était nécessaire de faire un certain nombre d'approximations dont nous allons dresser la liste :

- le polymère doit être considéré comme un liquide : cette condition se justifie si la température est supérieure à celle de fusion. Nous pourrons, en première approximation, considérer aussi comme liquide la phase amorphe d'un polymère placé à une température supérieure à celle de sa température de transition vitreuse ;

- Les volumes respectifs du polymère et du gaz doivent rester invariables ; ceci n'est en fait pas réalisé avec des solutés entrainant par dissolution un gonflement du polymère ;

- le débit de gaz vecteur doit être considéré comme constant le long de la colonne, ce qui n'est réalisé que lorsque la pression d'entrée est rigoureusement égale à la pression de sortie ;

- l'équilibre chromatographique doit être atteint, ce qui est rarement le cas, lorsqu'il y a à la fois adsorption et absorption. Cet équilibre doit être un équilibre de partage, c'est-à-dire qu'il faut choisir un soluté et une température pour lesquels l'adsorption devient négligeable devant l'absorption par dissolution.

Aussi, pour obtenir des mesures significatives, il faut :

- effectuer les mesures à des températures les plus élevées possibles, les valeurs obtenues à des températures inférieures à Tg n'ont aucune signification.

- veiller à ce que la perte de charge dans la colonne soit la plus faible possible.

- extrapoler tous nos résultats à concentration de soluté nulle.

En effet, au voisinage d'une injection nulle :

. *le volume de polymère peut être considéré comme constant (aucun gonflement)*
. *le mélange gaz vecteur + soluté peut être considéré comme un gaz parfait*
. *le coefficient de partage peut être considéré comme constant*

- extrapoler nos résultats à débit nul pour assurer les meilleures conditions d'équilibre d'absorption.

D E U X I E M E P A R T I E

RESULTATS EXPERIMENTAUX

C H A P I T R E III

ETUDE DE LA RETENTION DE SOLVANTS INERTES VIS - A - VIS DU POLYESTER

III.1 - CHOIX DES HYDROCARBURES SATURES

Suivant les différents tests que nous avons introduits en discussion au chapitre II-2, nous avons recherché les solutés dont la distance de rétention reste constante lorsque la quantité injectée varie. Notre choix s'est porté sur des composés ayant des couches électroniques de symétrie sphérique ou des liaisons σ ne présentant pas d'interaction spécifique avec tous les adsorbants.

Afin d'avoir des volumes de rétention suffisamment importants pour être mesurables avec assez de précision, nous avons choisi des hydrocarbures saturés de poids moléculaire élevé.

Ainsi, avons-nous constaté que la distance de rétention spécifique est indépendante des quantités injectées pour différents hydrocarbures saturés. Ceci est totalement vérifié pour la sorption de nonane à température ordinaire sur les grains de polyester (figure 22).

III.2 - VERIFICATION DES LOIS DE LA CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION

La vérification des lois de la chromatographie d'adsorption s'est effectuée par une série de manipulations dont les résultats peuvent se résumer comme suit :

a) le temps de rétention des hydrocarbures de faible taille est indépendant des quantités injectées. Les hydrocarbures ne présentent donc pas (chapitre II-2) de réactivité particulière vis-à-vis des sites de sorption du polyester.

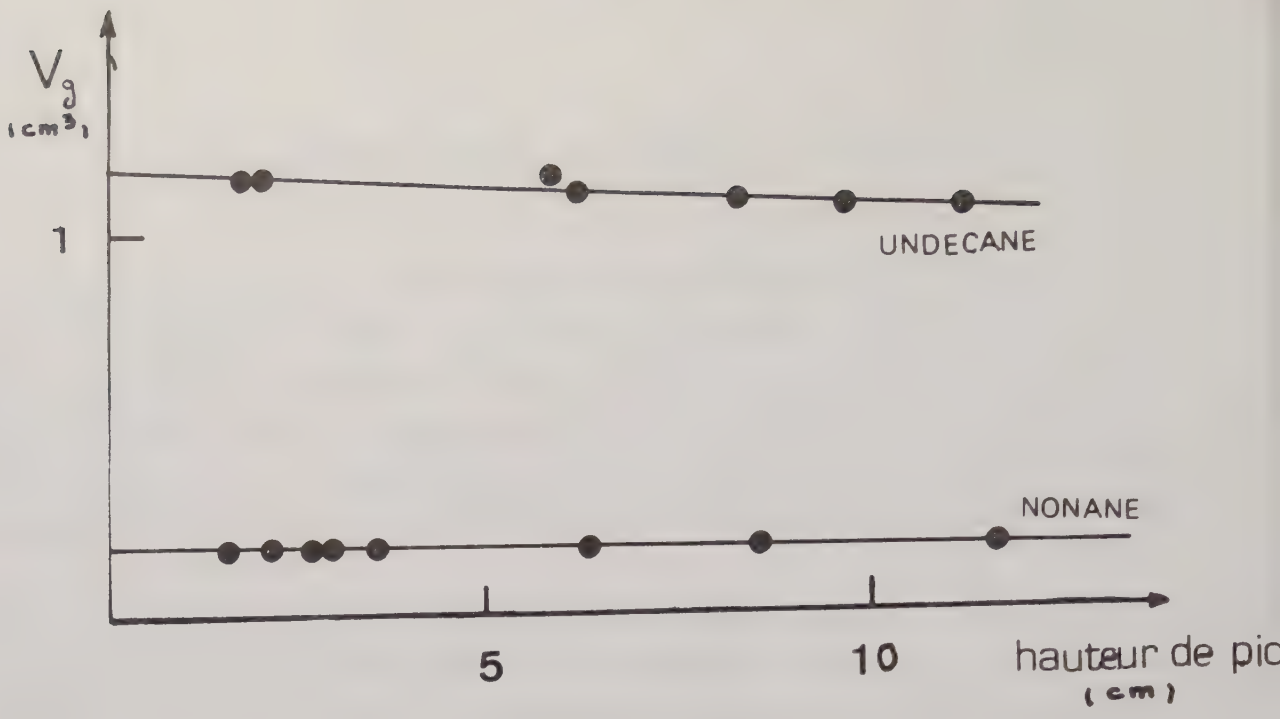


FIGURE 22

variation du volume de rétention de deux hydrocarbures
en fonction de la quantité injectée

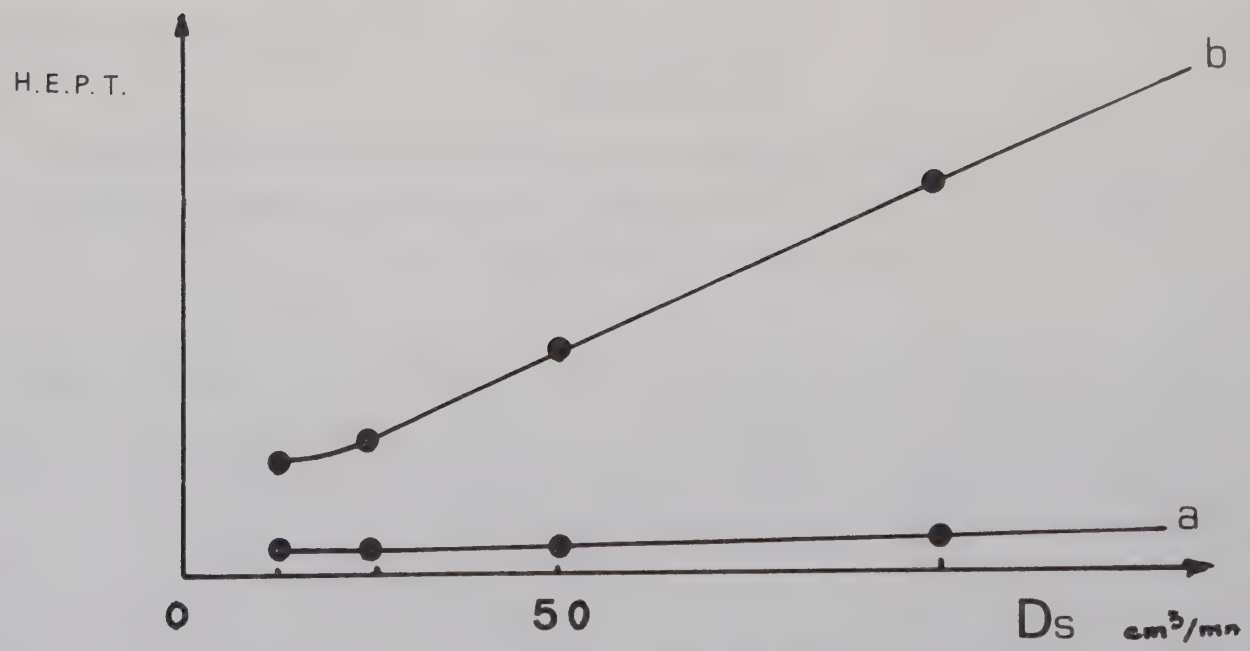


FIGURE 23

courbes de van Deemter pour l'undécane à 60°C (a) et 105°C (b)

b) Les volumes de rétention Vg des hydrocarbures de faible taille sont indépendants du débit du gaz vecteur.
Pour un hydrocarbure d'assez grosse taille comme l'undécane, cette constatation est encore à peu près vérifiée : les résultats sont résumés dans le tableau X.

Tableau X

Débit du gaz vecteur en cm^3/mn	12,5	25	50	100	200
Volumes de rétention spécifiques de l'undécane à 60°C en cm^3	5,00	4,96	4,92	4,90	4,85

Ces volumes nous suggèrent une cinétique de sorption extrêment rapide qui ne peut manifestement exister que lorsqu'il s'agit d'adsorption pure.

c) A condition de ne pas saturer la colonne par des injections trop importantes, les pics d'élution sont symétriques, ce qui caractérise (chapitre II.2) une chromatographie d'adsorption idéale avec une isotherme de sorption linéaire.

d) Les calculs de hauteur équivalente à un plateau théorique conduisant à des courbes de Van DEEMTER permettent, compte tenu de ce que nous avons vu au Chapitre II.2, d'affirmer que :

- l'équilibre chromatographique est réalisé dans un large domaine de débit de gaz vecteur. Par exemple, pour l'undécane (figure 23) à 60°C, la H.E.P.T. reste pratiquement constante pour des débits variant de 25 à 200 cm^3/mn ;

- la diffusion tourbillonnaire est inexistante, caractérisant une bonne régularité de remplissage de colonne.

- la résistance au transfert de masse et la diffusion axiale sont négligeables.

- l'efficacité de la colonne pour les hydrocarbures diminue quand la température augmente, ainsi des hydrocarbures qui sont séparés par la colonne à basse température, ne le sont plus à des températures plus élevées. Ce fait, à lui seul, indique que les hydrocarbures saturés sont condensés par adsorption à la surface du polymère.

e) Pour chaque hydrocarbure, la courbe représentant la fonction log Vg = f(1/T) est une droite dans un large domaine de température. La rétention de nonane (figure 24) ne présente aucune anomalie entre 40 et 180°C. Les hydrocarbures ne rendent donc pas compte des changements morphologiques du polymère dans ce domaine de température.

III.3 - EVOLUTION DES VOLUMES DE RETENTION EN FONCTION DE LA TAILLE DE L'HYDROCARBURE ET DETERMINATION DE LA TAILLE LIMITE.

Pour la série homologue des hydrocarbures saturés, nos résultats peuvent se résumer en trois points :

a) conformément à la relation 9 : les logarithmes des volumes de rétention spécifiquesvarient linéairement avec le nombre d'atomes de carbone. Cette relation a été vérifiée à 60°C avec l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane et l'undécane. Aucune mesure significative ne pouvant être effectuée avec les hydrocarbures de nombre de carbone inférieur à 6 par suite de la trop faible distance de rétention.

b) les chaleurs de sorption ΔH déterminées en chromatographie par application de la relation 8 :

$$\log Vg = \frac{-\Delta H}{2,3.RT} + \text{cste}$$

sont sensiblement, pour chaque hydrocarbure étudié, égales aux chaleurs de condensation de ces hydrocarbures, ce qui est une preuve supplémentaire de la non-réactivité de ces solutés vis-à-vis du polyester et de la simple condensation des hydrocarbures à la surface du polymère.

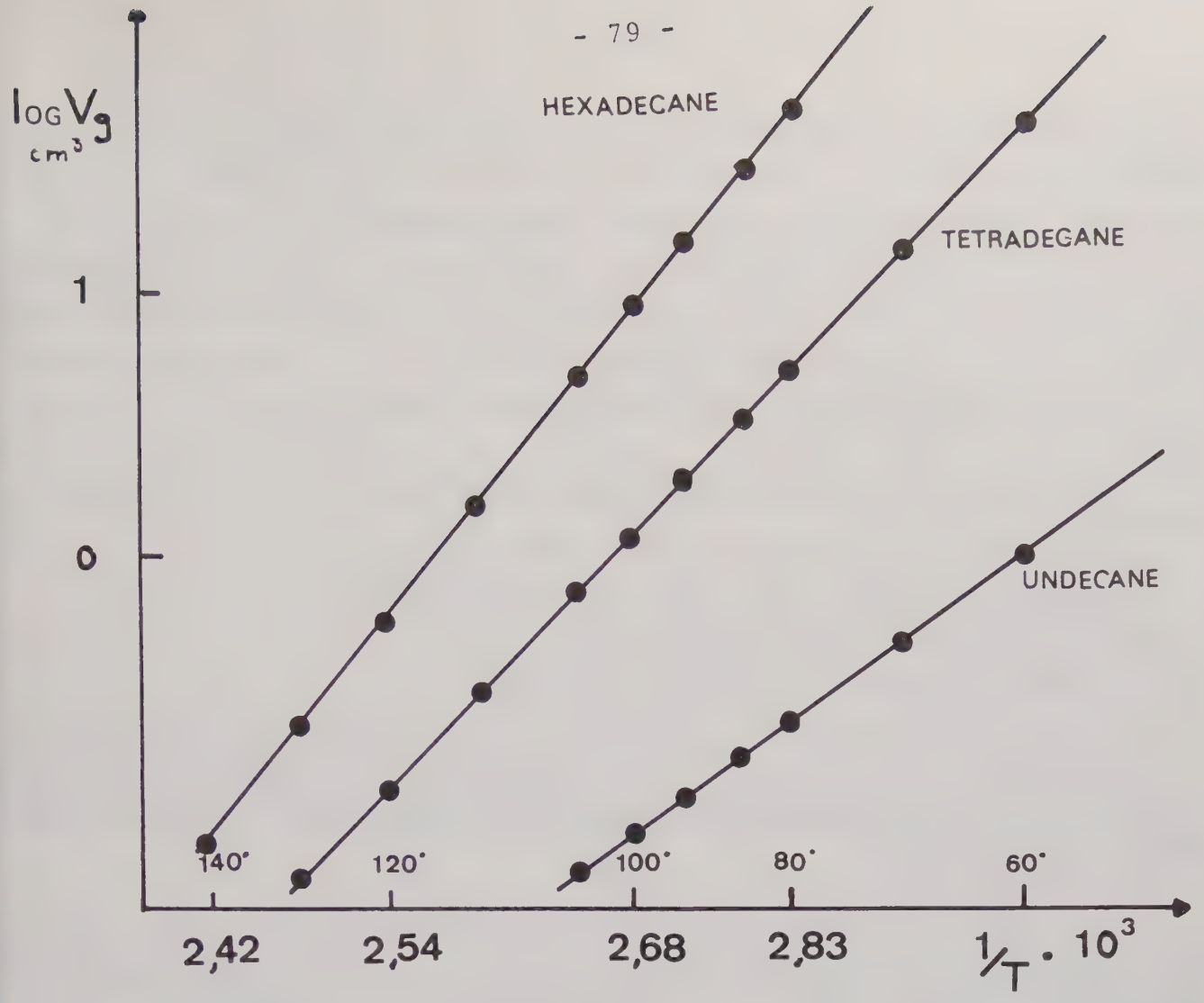


FIGURE 24 Variation de log Vg = f(1/T) pour différents alcanes injectés sur une colonne de polyester en grains

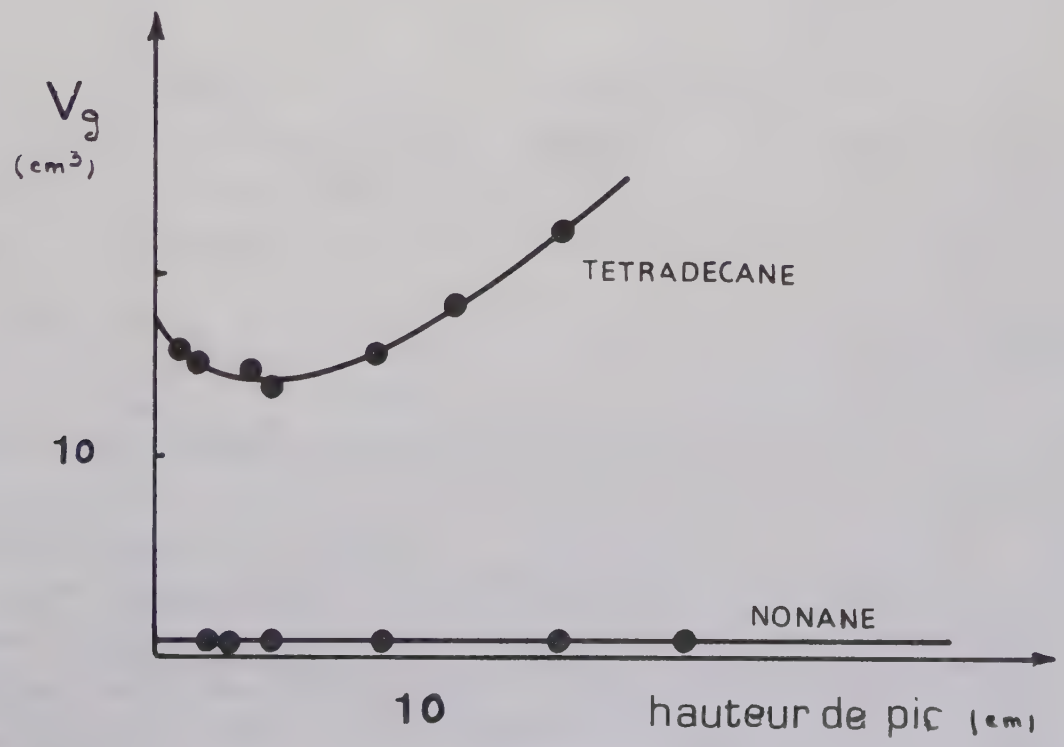


FIGURE 25 Variation du volume de rétention à 60°C en fonction de la quantité d'hydrocarbures injectés sur les

c) une anomalie apparaît pour les gros hydrocarbures comme le tétradécane. Les volumes de rétention deviennent dépendants des volumes injectés (figure 25). Les premières molécules éluées semblent, en effet, freinées par le polymère et conduisent à des pics dissymétriques. Compte tenu de ce que nous avons vu au chapitre précédent, les hydrocarbures n'étant sorbés qu'en surface, cette rétention anormale ne peut s'expliquer que par l'intervention d'une notion de "taille limite". Le polymère doit donc posséder une porosité (trous ou faille dont la taille est de l'ordre de grandeur de celle de la molécule de tétradécane.

III.4 - INFLUENCE DE TRAITEMENTS THERMIQUES

a) Etude de la variation des volumes de rétention des hydrocarbures avec la température.

Nous avons mesuré le volume de rétention spécifique des différents hydrocarbures saturés dans un domaine de température compris entre 60 et 140°C. L'évolution des courbes représentant la variation des distances de rétention en fonction des quantités injectées (figure 26 et 27) indique que la chromatographie reste idéale pour les hydrocarbures de taille inférieure à celle de l'undécane.

Pour le tétradécane, le retard observé à 60°C s'estompe progressivement et, dès 100°C, d_R devient indépendant de la quantité injectée, la cinétique de diffusion superficielle dans les défauts de surface devenant de plus en plus rapide lorsque la température s'élève.

ISOTHERME DE SORPTION

L'adsorption des hydrocarbures étant pratiquement instantanée lorsque la taille du soluté injecté n'est pas trop importante, nous avons tracé les isothermes de sorption des hydrocarbures à partir des données de la chromatographie d'élution (chapitre II.2). Ces isothermes sont linéaires, conformément à ce que nous avons pu prévoir précédemment. La figure 28 donne les isothermes de sorption de l'undécane à deux températures (avant et après la température de transition vitreuse du polymère).

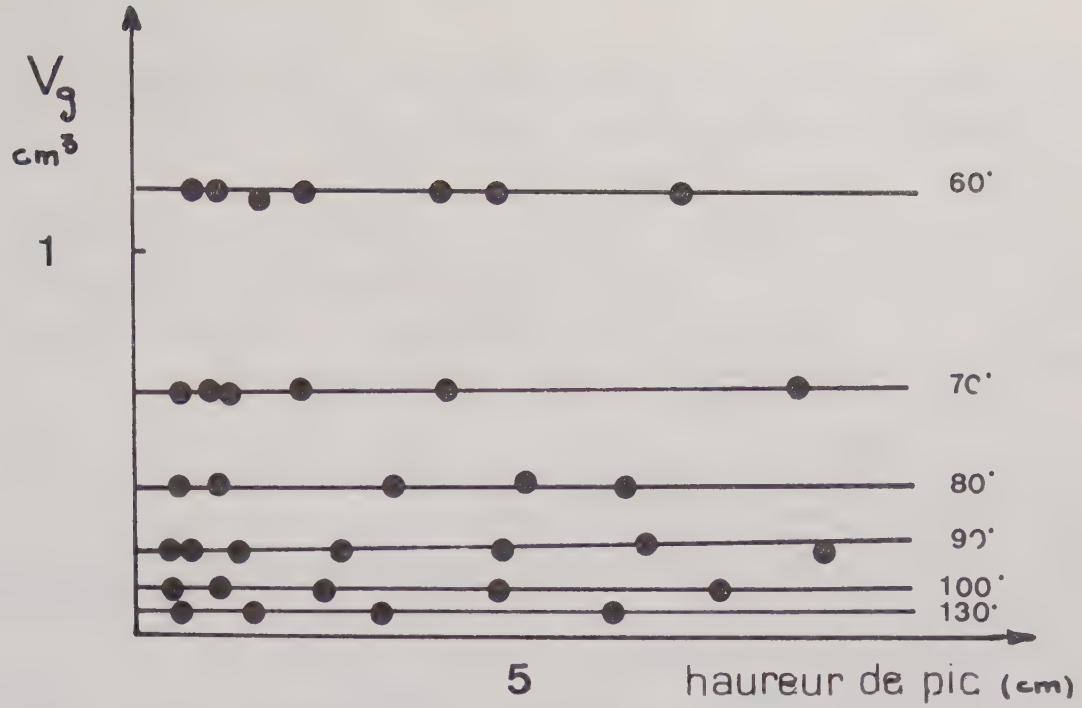


FIGURE 26 Variation du volume de rétention en fonction de la quantité d'undécane injectée sur les grains de polyester à différentes températures

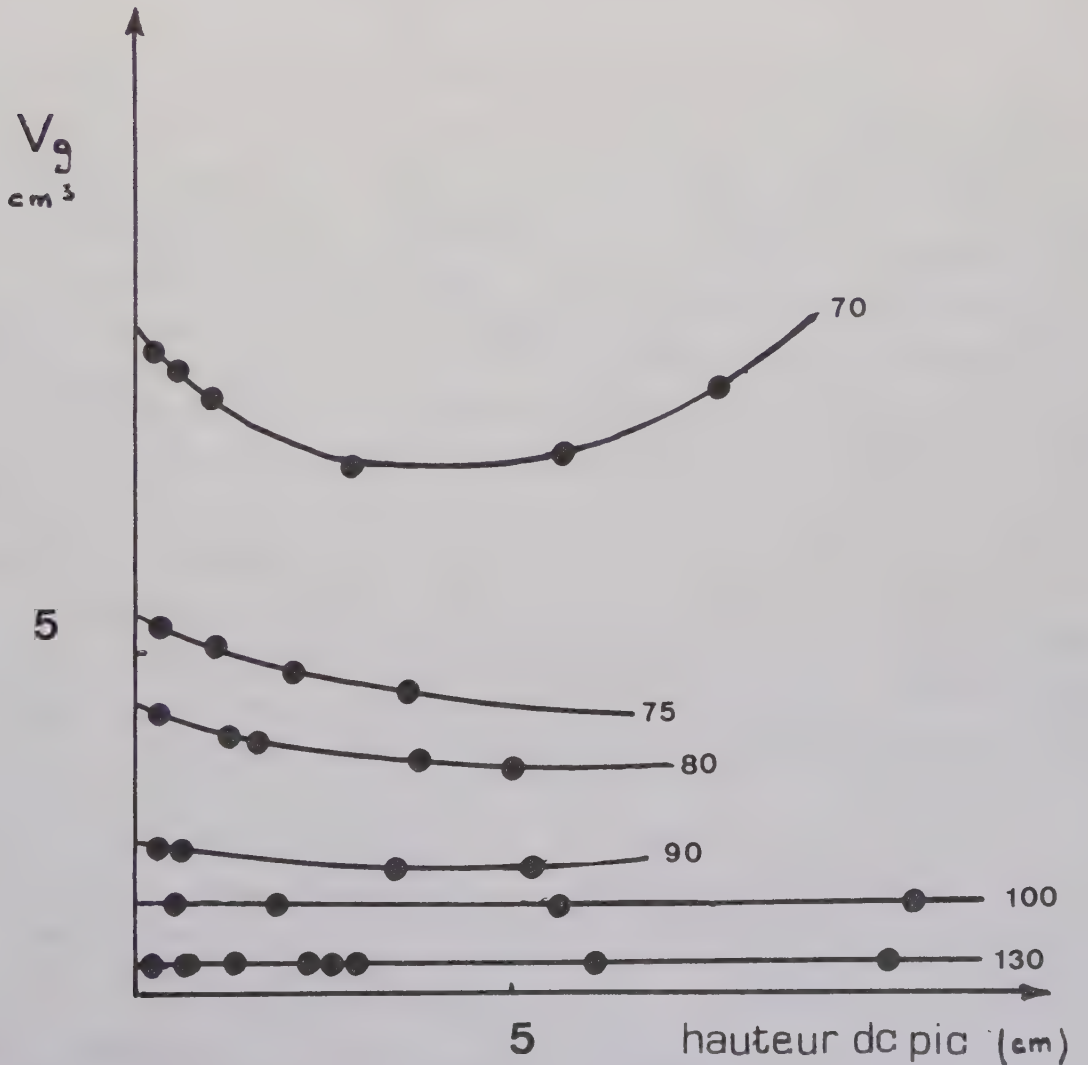


FIGURE 27 Variation du volume de rétention en fonction de la quantité de tétradécane injectée sur les grains de polyester à différentes températures

b) Etude de l'influence de traitements thermiques sur la rétention d'hydrocarbures à basse température.

Le polymère est soumis à une série de recuits sans tension à températures différentes, puis ramené lentement après chaque traitement à la température de 60°C où les volumes de rétention spécifiques des différents hydrocarbures sont mesurés.

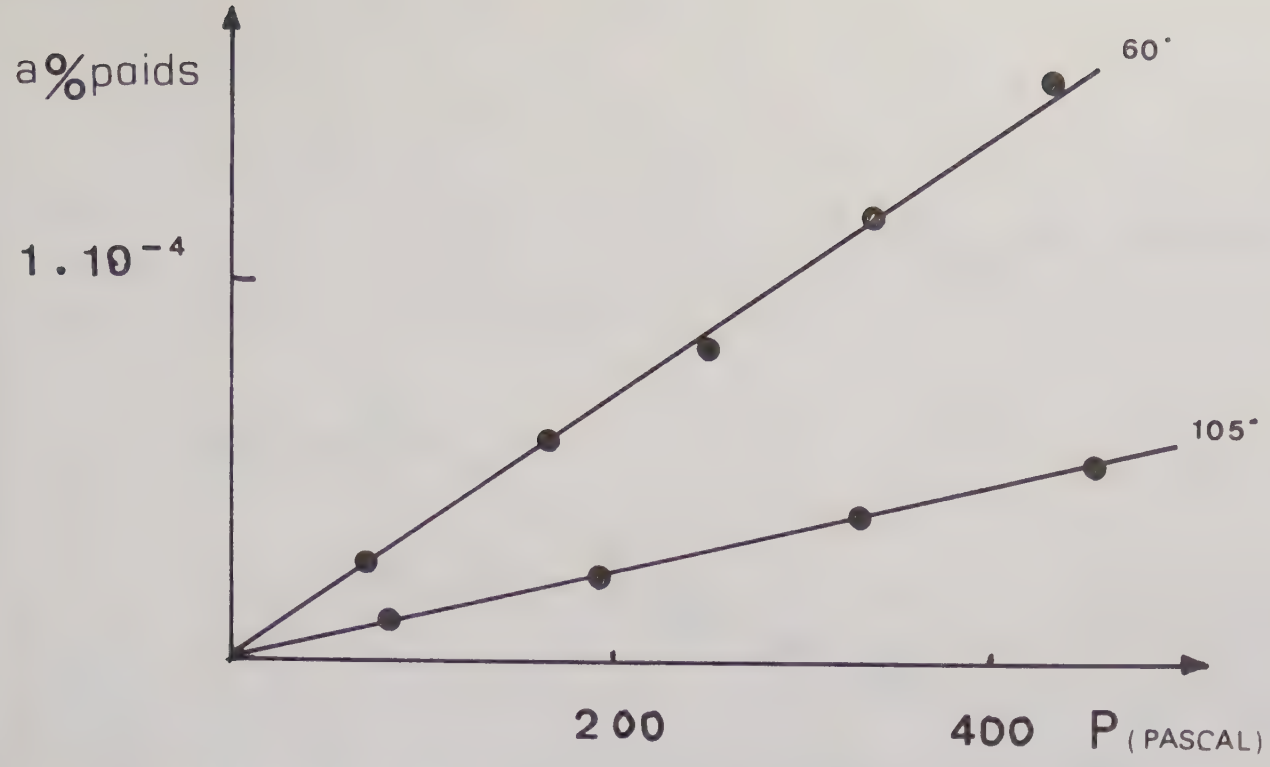
Pour les grains de polyester, les Vg restent identiques tant que la température de traitement ne dépasse par 200°C. L'état de surface du polymère ne subit donc aucune variation significative lors des traitements entre 40 et 200°C.

Par contre, pour les fils de polyester, avec le tétradécane comme soluté, les volumes de rétention diminuent progressivement avec la température de recuit, sauf pour les petites quantités injectées où Vg connaît une nouvelle augmentation pour des recuits effectués au-dessus de 150°C (figure 29).

Les isothermes d'adsorption, tracées à partir des données chromatographiques (figure 30), montrent que l'on passe progressivement d'une isotherme du type III dans la classification de BRUNAUER (porosité sans interaction spécifique) à une isotherme de type II (adsorption avec interaction). La diminution générale du taux d'hydrocarbure sorbé après traitement thermique se manifestant par un abaissement de l'isotherme, est à relier à la diminution de la surface spécifique des fils consécutive au retrait thermique. L'augmentation anormale de Vg et de a aux faibles pressions partielles, pour un recuit effectué au dessus de 150°C, a été attribuée à un rétrécissement général des défauts de surface ou "pores" à la surface des fils faisant intervenir le phénomène de "taille limite" indiqué au chapitre III.3. Cette déduction a été confirmée par la détermination des chaleurs d'adsorption à concentration nulle du tétradécane sur le fil témoin et le fil traité à 200°C (relation 8).

ΔH (fil témoin) = - 14,9 kcal/mole

ΔH (fil traité) = - 16,5 kcal/mole



GURE 28 Isothermes de sorption de l'undécane sur le polyester en fil

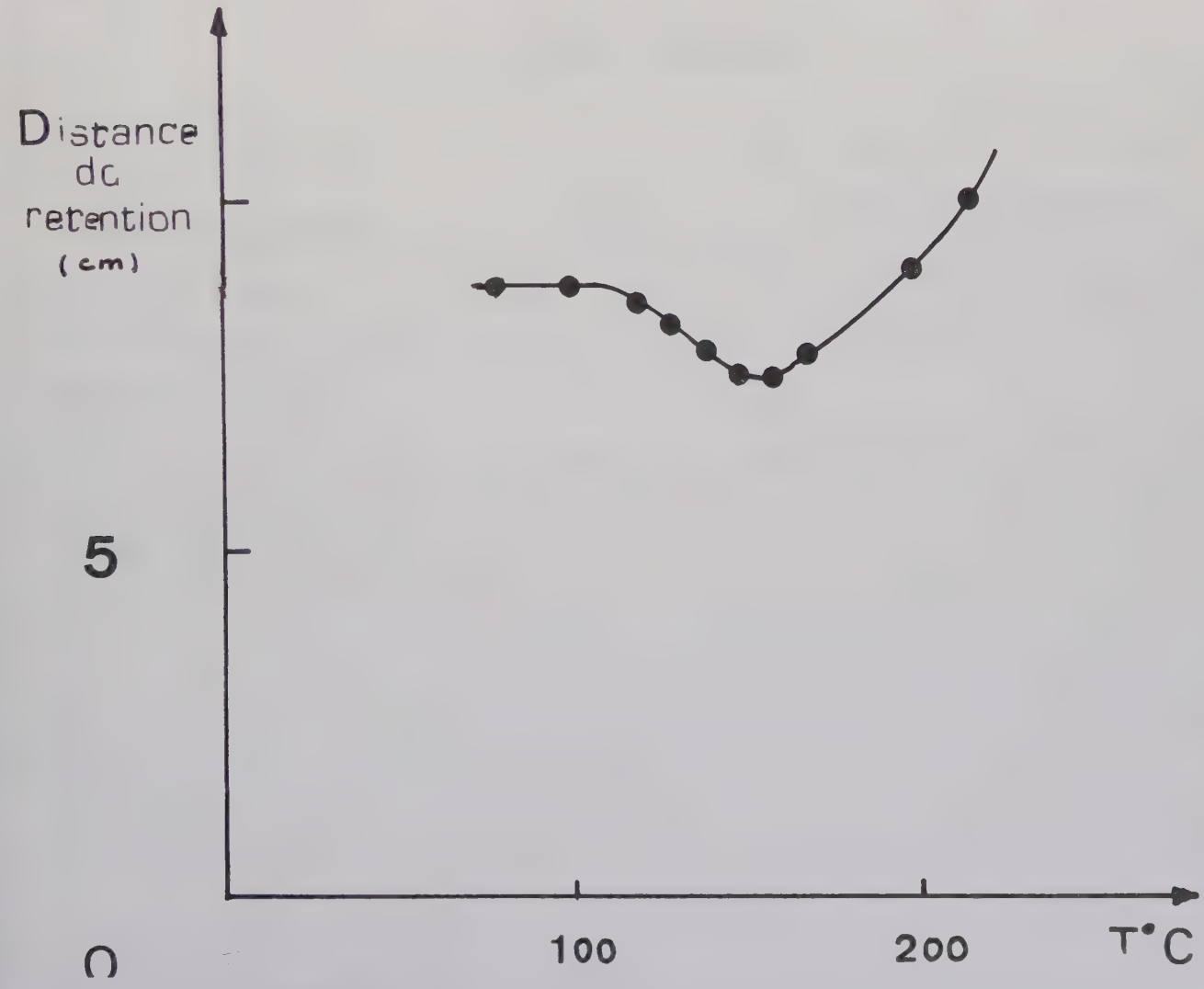


FIGURE 29 Variation, à 60°C, de la distance de rétention (extrapolée à injection nulle) du tétradécane sur le polyester en fil en fonction de la température du traitement thermique

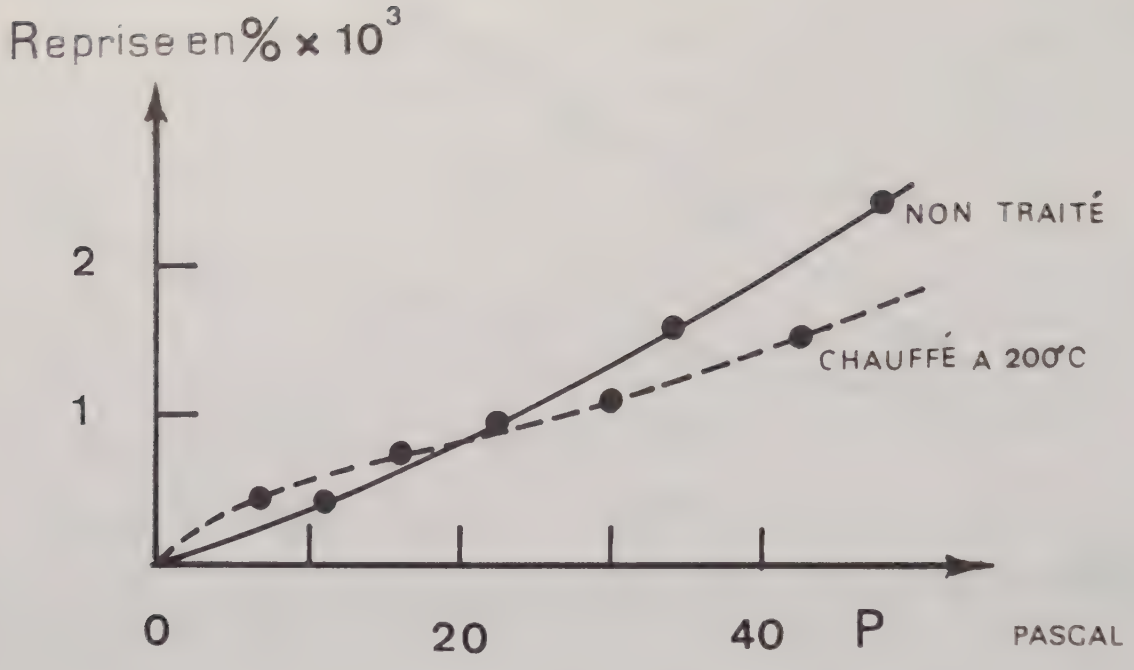


FIGURE 30

Isotnermes de sorption du tétradécane sur le polyester en fil

KISELEV (51) a déjà signalé une telle évolution des isothermes et des chaleurs d'adsorption d'un soluté chimiquement inerte vis-à-vis d'un adsorbant lorsque ce dernier connait un rétrécissement général des "pores" ou défauts de surface préexistants.

III.5 - DISCUSSION

Dans le domaine de température étudié, les hydrocarbures ne sont sorbés qu'à la surface du polymère. La sorption de ces composés suit les lois de l'adsorption physique. La rétention des hydrocarbures ne rend pas compte des changements morphologiques du polymère (transitions-cristallisation-orientation...)
Toutefois, cette rétention rend compte des changements de l'état de surface du polymère.

Pour un état donné du polymère, il est possible de définir une "taille limite" de la molécule d'adsorbat pour laquelle il apparaît une lente diffusion superficielle dans les défauts de surface.

De même, pour un adsorbat donné, il est possible de définir une température de recuit sans tension pour laquelle le retrait fait apparaître des défauts de surface de taille comparable à celle de la molécule éluée.

Ainsi, plus généralement, il est possible de suivre les modifications de surface d'un solide par l'étude de la rétention d'une série d'hydrocarbures saturés.

C H A P I T R E IV

ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE DE L'INTERACTION DE SOLVANTS NON INERTES AVEC LE POLYESTER

IV.1 - REACTIVITE DE DIFFERENTS SOLVANTS

Les produits étudiés peuvent être grossièrement classés en trois groupes (71).

Premier groupe : le volume de rétention spécifique est très faible ($V_g < 0,2$ ml) et indépendant de la quantité injectée. C'est le cas des hydrocarbures saturés, du tétrachlorure de carbone...

Deuxième groupe : le volume de rétention spécifique est faible ($0,35 < V_g < 1,5$ ml) et augmente légèrement lorsque la quantité injectée diminue. C'est le cas du trichloréthylène, du dioxanne, du dichlorométhane, du tétrachloroéthylène, du butanol et du xylène.

Troisième groupe : le volume de rétention spécifique devient important ($V_g > 2$ ml) et augmente très fortement avec la diminution de la quantité injectée. C'est le cas du chlorobenzène, du méthanol, de l'eau et surtout du nitrométhane (non représenté sur la figure 31 car $V_g > 20$ ml).

On a vu que les composés de la première série, étudiés dans le chapitre précédent ne mettent pas en évidence les transformations morphologiques du polymère au cours d'une élévation de température. Nous nous intéresserons ici aux composés de la deuxième et surtout de la troisième série qui présentent, pour la plupart, des anomalies dans les courbes $\log V_g = f(1/T)$ dès la température de transition vitreuse (figure 32).

Le méthanol, solvant d'usage courant marquant bien cette transition et présentant des volumes de rétention suffisamment élevés même à haute température, a été retenu pour caractériser les transformations morphologiques du polymère au cours d'une élévation de température.

FIGURE 31

Variation du volume de rétention de différents réactifs en fonction de la quantité injectée sur le polyester en fil

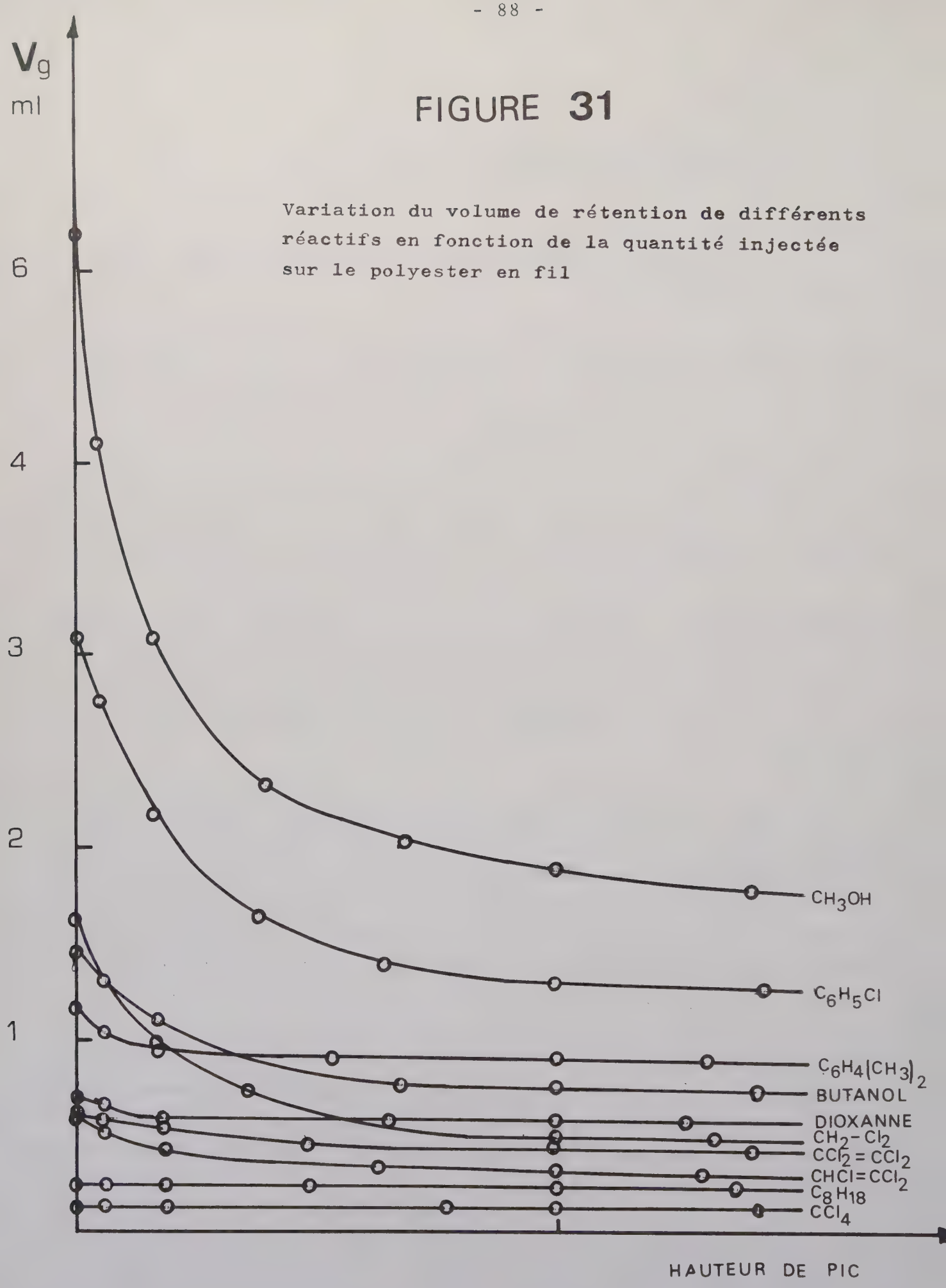
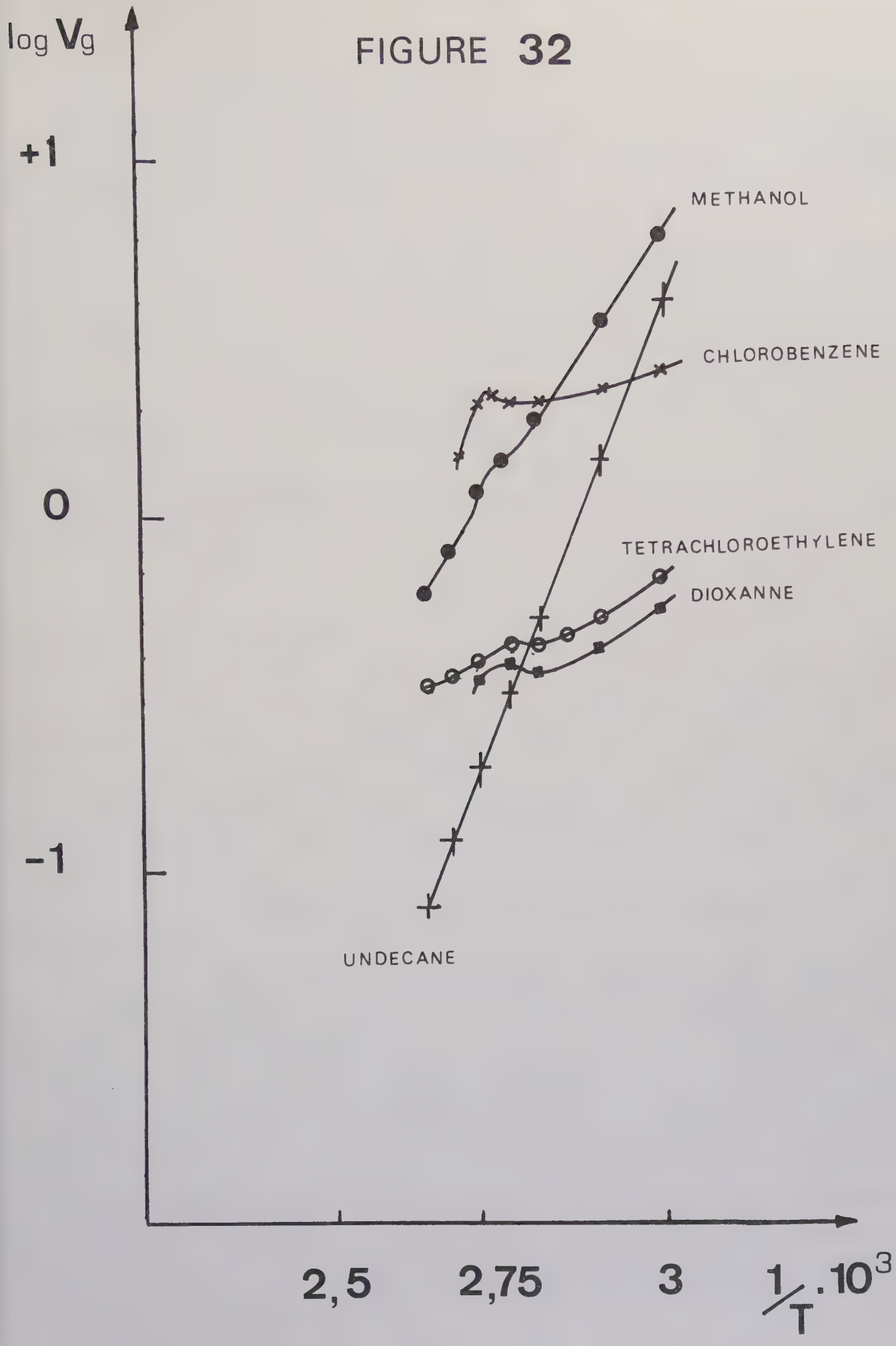


FIGURE 32


log Vg
+1
0
-1
METHANOL
CHLOROBENZENE
TETRACHLOROETHYLENE
DIOXANNE
UNDECANE
2,5
2,75
3
1/T .10³

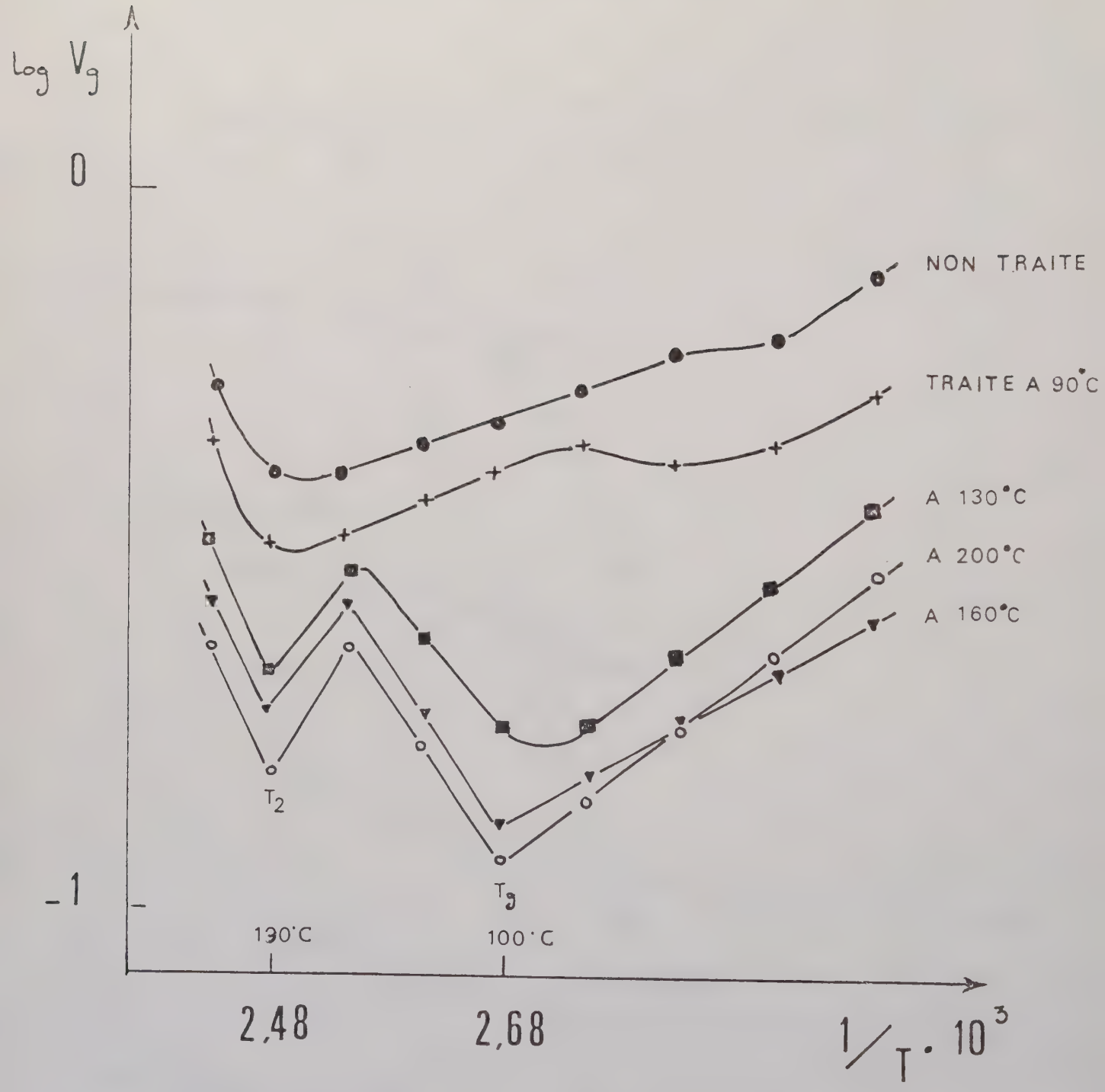


FIGURE **33**

Courbe représentant log Vg = f(1/T) pour le méthanol injecté sur les grains de polytéréphtalate d'éthylène-glycol ayant subis différents traitements thermiques

Dans le cas du méthanol, la courbe représentant la variation de log Vg est une fonction linéaire de 1/T que, dans des domaines restreints de température (figure 33), on pourra ainsi distinguer des zones d'équilibre chromatographique et des zones de non équilibre (transitions du polymère).

Pour préciser dans chacune de ces zones l'importance relative des phénomènes d'adsorption et de dissolution, nous serons amenés à comparer les rétentions d'une série homologue de monoalcools linéaires. En effet, nous vérifierons que, suivant la température et les caractéristiques de l'alcool (taille, paramètre de solubilité, polarité...) il est possible d'avoir :

- soit adsorption pure,
- soit adsorption puis diffusion et dissolution plus ou moins totale.

IV.2 - ETUDE DES ZONES DE NON EQUILIBRE

IV.2.1 - DETERMINATION DES TRANSITIONS DU POLYMERE

En utilisant la technique décrite au chapitre II.4, nous caractérisons trois domaines de non équilibre entre 40 et 250°C correspondant à des phénomènes de transition du polymère.

a) Première transition ou transition vitreuse Tg

L'étude de la rétention du méthanol sur des grains de polyester met en évidence une transition très marquée au-dessous de 100°C qui correspondrait à la transition vitreuse du polymère (figure 33). Nous avons élevé la cristallinité de l'échantillon étudié en lui faisant subir une série de traitements thermiques (90°, 130°, 160°, 200° et 230°C) d'une durée d'une heure en atmosphère d'hélium. Après chaque traitement, la nouvelle position du point de transition a été déterminée. Nous constatons (tableau XI) que celui-ci, situé vers 76°C pour l'échantillon initial, se déplace progressivement vers des températures plus élevées au fur et à mesure que la cristallinité du polymère augmente, pour finalement se stabiliser vers 100°C après traitement à 160°C.

Tableau XI

Température de traitement	non traité	90°C	130°C	160°C	200°C	230°C
Tg (Chromatographie)	75-80°C	78-82°C	93°C	98°C	100°C	100°C
Tg (A.T.D.)	78°C	79°C	87°C	89°C	indéce-lable	indéce-lable
% de cristallinité	4,2	7	38,8	43,4	49,4	60

A titre comparatif (68), nous avons suivi également par analyse thermique différentielle le déplacement du point de transition vitreuse en fonction du traitement thermique (tableau XI). Si Tg est bien marqué pour le polymère peu cristallisé, il le devien de moins en moins au fur et à mesure que le taux de cristallinité augmente et devient indécelable avec l'analyseur utilisé, après un traitement thermique effectué à une température supérieure à 160°C (figure 34). Ceci est lié au fait que la transition vitreuse corres-pond à un changement de la capacité calorifique de la fraction amor-phe du polymère et que l'importance de cette fraction va en diminua avec le traitement thermique. Par contre, dans la technique chromat-graphique, la position de Tg est définie avec d'autant plus de préc-sion que le polymère est plus cristallisé (figure 33).

Pour évaluer l'influence du méthanol, plastifiant du poly-mère dans certaines conditions, sur la température d'apparition de la transition vitreuse, l'étude en analyse thermique différentielle a été recommencée en remplaçant l'atmosphère inerte par de l'azote chargé de vapeur de méthanol par barbotage. Aucun changement notabl n'a été observé dans la position de Tg. Par contre, un abandon de l'échantillon pendant plusieurs heures dans une atmosphère saturée en vapeur de méthanol entraîne un abaissement de Tg de plusieurs de-grés. L'action plastifiante des vapeurs de méthanol est donc, à tem-pérature ordinaire, un phénomène lent et limité. Aussi un déplaceme significatif du point de transition vitreuse par action de quantité infimes de soluté injectées rapidement dans la colonne lors de la détermination de Vg ne peut-il être envisagé ici.

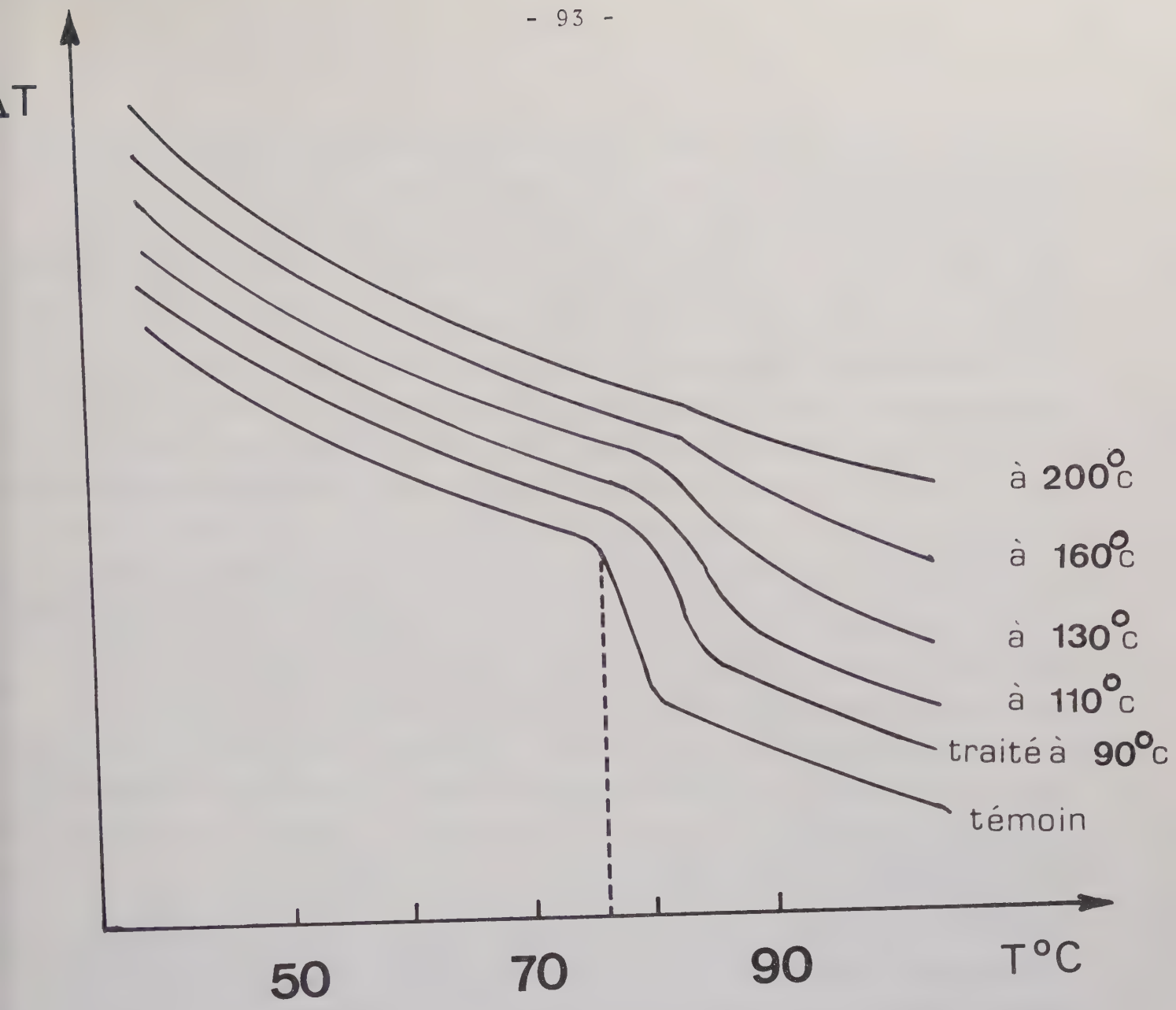


FIGURE 34

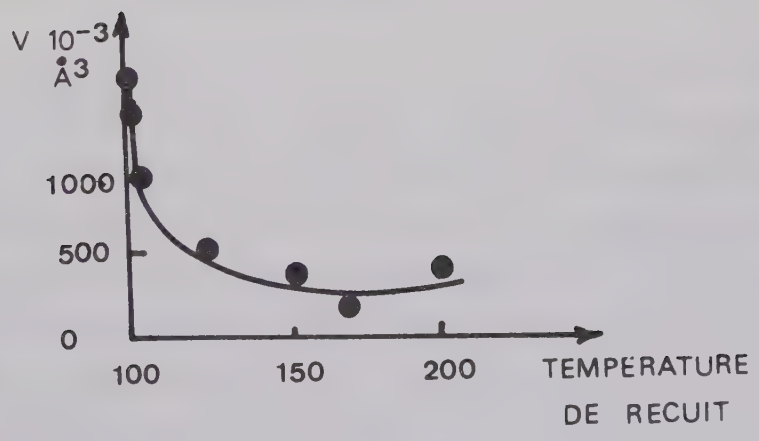


FIGURE 35

De nombreux essais ont été effectués pour relier des transitions secondaires avec des mouvements tels que la rotation et l'oscillation de chaînes latérales courtes, de sous-groupes ou de segments plus ou moins longs de la chaîne polymérique principales mais il y a, en fait, peu de polymères pour lesquels la transition vitreuse ait été définitivement assignée à un mouvement particulier d'un groupe spécifique. Pour le polytéréphtalate d'éthylène-glycol WARD a montré, à partir d'expériences effectuées en R.M.N., qu'au niveau de la transition vitreuse, les noyaux benzéniques et les protons des groupenents CH_2 participaient à des mouvements moléculaires considérables (72). La transition vitreuse mise en évidence correspondrait donc au passage reversible, au sein de la phase amorphe, entre un "état vitreux" rigide à un "état caoutchouteux" plus proche d'un liquide dont la grande mobilité de segments de chaîne permet une nouvelle accessibilité du soluté dans le polymère. Au-dessous de Tg, le phénomène de diffusion correspondrait essentiellement à un flux de convexion à l'intérieur des "micropores" présents à la surface du polymère, alors qu'au-dessus de Tg interviendrait aussi une solubilité partielle et donc une augmentation anormale du volume de rétention spécifique (figure 33).

Notre étude nous a cependant montré (tableau XI) que des traitements thermiques effectués à des températures allant jusqu'à 160°C, suivis d'un refroidissement lent, augmentent la température de transition vitreuse Tg ; alors que pour des traitements thermiques à des températures supérieures à 160°C, Tg ne varie pratiquement plus. La cristallinité, mesurée par une colonne à gradient de densité, continuant d'augmenter, ne rend pas compte de cette stabilisation de la température de transition vitreuse. De nombreux auteurs (71, 73, 74, 75), à partir de mesures mécaniques, constatent également que Tg augmente avec une série de recuits effectués jusqu'à 150°C et se stabilise pour des traitements thermiques à des températures plus élevées. ILLERS et BREUER (73) attribuent ce comportement à l'influence de la taille des cristallites sur les régions restées amorphes. Aux plus faibles taux de cristallinité, il y aurait beaucoup de petits cristallites qui gêneraient le mouvement des segments de chaînes dans la phase amorphe, alors qu'aux plus forts taux de cristallinité, les cristallites seraient plus

grands et moins nombreux, laissant un degré de liberté plus grand pour les mouvements de chaînes dans les régions restées amorphes. Cette étude fut reprise et précisée par DUMBLETON et MURAYMA (74) en combinant des mesures mécaniques dynamiques et des mesures de diffraction de Rayons X. Ces auteurs montrent en particulier (figure 35) qu'aux faibles températures de recuit, quand la cristallinité augmente rapidement avec la température de traitement, le volume de phase amorphe associé à chaque cristallite diminue alors que pour les plus hautes températures de recuit le volume de phase amorphe par cristallite augmente de nouveau.

Nous constatons (figure 33) que pour des traitements effectués au-delà de 130°C l'ensemble de la courbe log Vg = f(1/T) continue à s'abaisser par suite de l'augmentation du taux de cristallinité. De plus, la zone transitoire correspondant à une nouvelle accessibilité du méthanol dans les parties amorphes résiduelles connait une grande extension tant en ce qui concerne l'augmentation relative de Vg que le domaine de température concerné.

Les macromolécules non cristallisables (chaînes courtes éjectées des lamelles cristallines en croissance, extrémités de chaînes...) ont ainsi un volume libre plus important laissé par l'intégration dans les cristallites des macromolécules cristallisables. C'est certainement grâce à cette structure plus lâche que le méthanol peut plus facilement diffuser et se solubiliser dans cette partie amorphe résiduelle.

b) Deuxième transition (transition liquide-liquide T_2)

L'interaction du méthanol avec les grains de polytéréphtalate d'éthylène-glycol met aussi en évidence une transition T_2 très marquée située vers 120°C sur l'échantillon témoin et qui se déplace progressivement vers de plus hautes températures sous l'action du traitement thermique pour finalement se stabiliser vers 130°C après chauffage à cette température (figure 33 et tableau XII).

Tableau XII

Température de traitement	non traité	90°C	130°C	160°C	200°C	230°C
T_2 (Chromatographie)	120°C	125°C	130°C	130°C	130°C	130°C
T_2 (A.T.D.)	129°C	127°C	absent	absent	absent	absent

Or, une étude en analyse thermique différentielle montre que T_2 correspond sensiblement à la température de "cristallisation froide" du polyester (figure 7).

Des études de diffraction de Rayons X aux grands angles effectuées par KILIAN et coll. (76) sur du polyester amorphe soumis à des traitement thermiques ont montré que pour des recuits effectué entre 90 et 130°C une structure pseudo-cristalline se développe (état smectique) avec un ordre à deux dimensions alors que pour des traitements thermiques effectués au-dessus de 130°C, il apparait un ordre à trois dimensions.

Toutefois, une correspondance directe entre T_2 et la "cristallisation froide" semble fortuite car T_2 est toujours visible lorsque le traitement thermique a été effectué à une température supérieure à 130°C (figure 33) alors que le pic exothermique de cristallisation a disparu (figure 36).

Comme on ne peut pas envisager à cette température une pénétration du méthanol dans les zones parfaitement cristallines imperméables aux solvants et comme l'accessibilité des zones totalement désordonnées est réalisée dès que la température est supérieure à la température de transition vitreuse, c'est au niveau des zones intermédiaires que doit s'opérer cette nouvelle accessibilité.

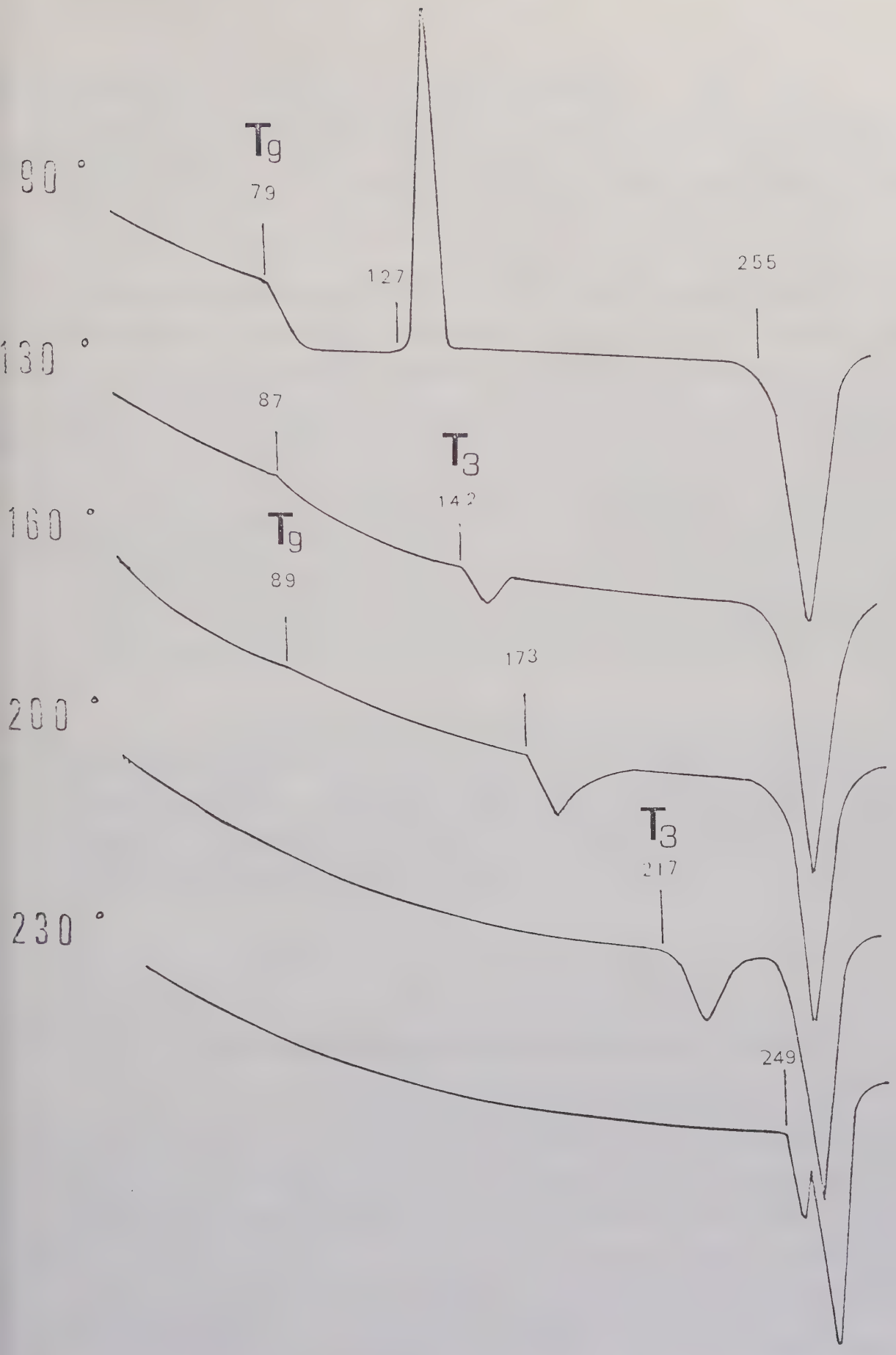


FIGURE 36

Thermogrammes obtenus en A.T.D. pour des grains de polytéréphtalate d'éthylène-glycol traités thermiquement à différentes températures

Il est donc vraisemblable qu'une agitation thermique apparaît à la température T_2 dans les structures les mieux organisées de la phase amorphe (structure mésomorphe ou para-cristalline selon HOSEMAN (77), "feuillets smectiques" ou "cristaux liquides" selon TOBOLSKY (78)).

Signalons que BOYER (79) a déjà signalé pour certains polymères semi-cristallins l'existence de phénomènes de transition entre deux états liquides dans le domaine de température situé entre la température de transition vitreuse et la température de fusion cristalline. CHAVANNE (66) en utilisant notre technique a décelé aussi des transitions du même type dans le polypropylène. De même, ITO et Coll. (80-81) en mesurant les coefficients de diffusion de molécules de colorants dans des films de polyester à différentes températures ont observé une anomalie entre 125 et 135°C (changement d'énergie d'activation apparente de diffusion) qu'ils attribuent aussi à des phénomènes d'agitation thermique au sein de la phase amorphe.

Il résulte de ces travaux et de nos résultats que ce point de transition T_2 correspond à une accessibilité créée par une mobilité de structures organisées de la phase amorphe. Compte tenu des différentes hypothèses que nous avons signalées au Chapitre I, nous pensons que le méthanol accède aux "cristaux liquides" (état smectique) rendus mobiles à la température où certains d'entre eux se réorganisent pour conduire à des cristallites appartenant au réseau triclinique.

c) Troisième transition (fusion partielle T_3)

Pour les grains de polytéréphtalate d'éthylène-glycol traités thermiquement au-dessus de la température de cristallisation, un troisième point singulier est mis en évidence aussi bien par interaction d'hydrocarbures saturés que d'alcools linéaires (figure 33).

Une série de traitements thermiques a permis de constater que ce troisième point de transition apparaît à une température T_3 supérieure de 10 à 20°C à la température de traitement (tableau XII

Tableau XIII

Température de traitement	non traité	90°	130°	160°	200°	230°
T_3 en °C. (Chromatographie)	absent	absent	160-180°	180-200°	210-220°	indétectable
T_3 en °C. (A.T.D.)	absent	absent	142°	173	217°	249°

Pour mieux comprendre ce déplacement de point de transition, une étude parallèle a été effectuée en analyse thermique différentielle.On a pu effectivement constater la présence d'un pic endothermique qui se déplace progressivement vers les températures les plus élevées au fur et à mesure que la température du traitement thermique s'élève (figure 36).

Le fait que ce point singulier correspond à un phénomène endothermique en analyse thermique et à une nouvelle accessibilité pour tous les solutés injectés, que ceux-ci soient réactifs ou pas vis-à-vis du polyester, conduit à envisager une fusion partielle du polymère à cette température.

Il est, à ce sujet, intéressant de noter que des études par diffraction de rayons X effectuées au Japon (82) ont conduit les auteurs à penser qu'il s'agissait probablement d'une fusion de cristallites métastables, qui se seraient développés dans une partie du polymère lors du traitement thermique. De même, HEARLE et GREER (83), après une étude critique des conclusions, souvent contradictoires de différents auteurs, pensèrent que ces cristallites métastables seraient constitués de chaînes macromoléculaires partiellement ou irrégulièrement repliées, alors que les cristallites dont le point de fusion se manifeste à une température fixe et égale à 255°C seraient constitués de chaînes macromoléculaires régulièrement repliées.

A la lumière de ces travaux et des résultats que nous avons obtenus, nous admettons comme vraisemblable qu'à chaque recuit, la fraction métastable se réarrange en un réseau plus stable qui nécessite pour être détruit une plus forte élévation de température. Ainsi la température de fusion de cette fraction augmente progressivement avec la température de recuit pour atteindre finalement la température de fusion (255°C) de la forme cristallisée régulièrement repliée du polytéréphtalate d'éthylène-glycol (réseau triclinique).

Signalons qu'un polymère ayant subi un traitement thermique à une température proche de la température de fusion se caractérisera par un dédoublement des pics de fusion décelable par analyse thermique ou enthalpimétrique différentielle. L'étude de ces dédoublements de pics de fusion a été faite récemment par NEMOZ (5) sur divers polytéréphtalates de polyméthylène.

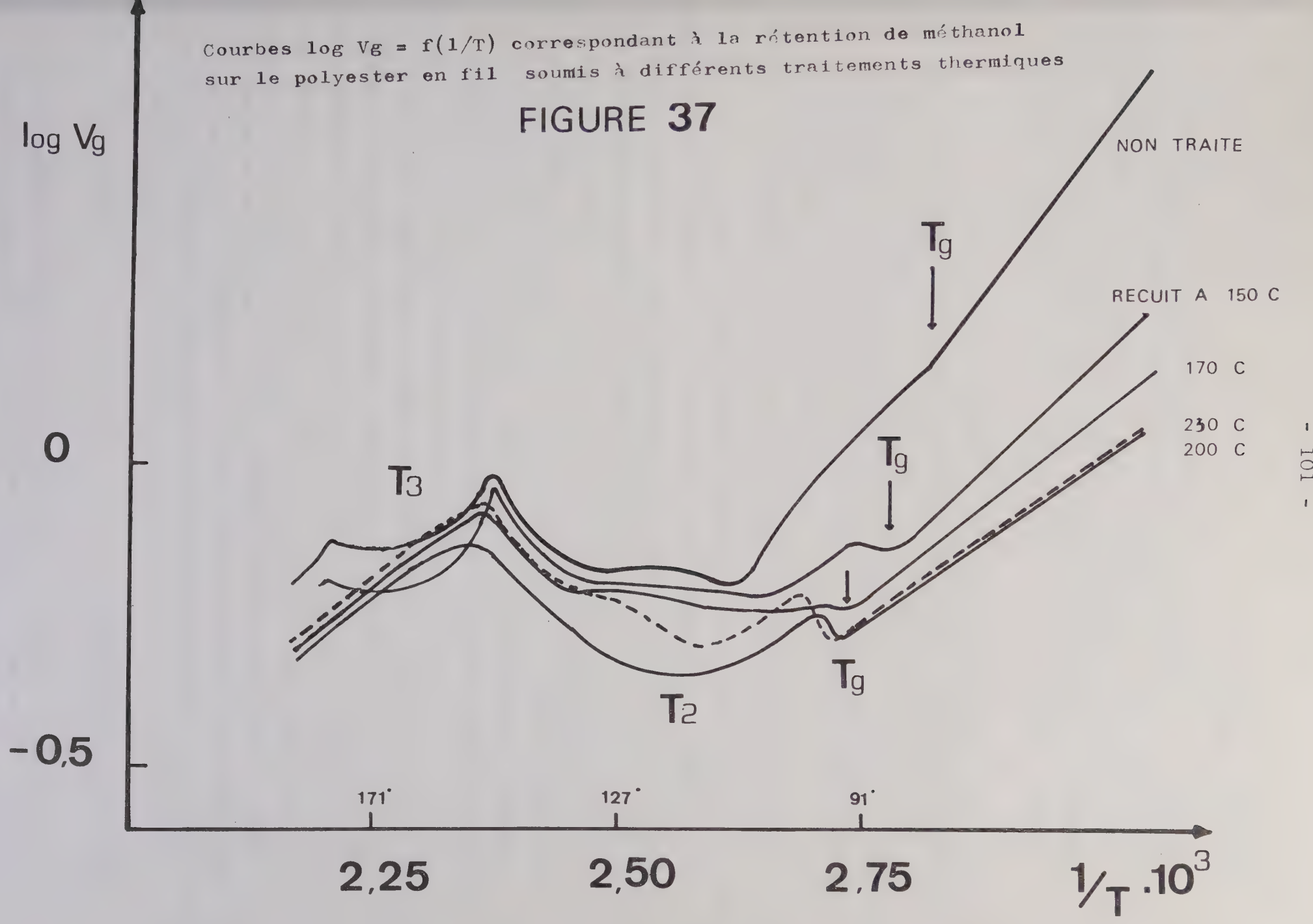
Notons, de plus, que la température T_3 de transition a été trouvée à des températures un peu plus élevées par notre technique de rétention de vapeurs, que par analyse thermique. Ceci est à relier au fait que le point de fusion de l'état métastable formé augmente avec la température de traitement, mais aussi avec le temps de traitement. Comme la technique chromatographique nécessite un temps de séjour de l'échantillon à chaque température de mesure beaucoup plus long qu'en analyse thermique, il était logique de penser que T_3 mesuré par rétention de vapeurs serait légèrement plus élevé que T_3 mesuré par analyse thermique différentielle.

IV.2.2 - INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DU POLYMERE SUR LES ZONES DE NON EQUILIBRE

Parallèlement à l'étude réalisée dans le cas des grains, nous avons tracé (figure 37) les courbes $\log Vg = f(1/T)$ dans le cas de la rétention de méthanol sur des fils de polyester. Cette étude montre l'existence des points singuliers suivants.

Courbes log Vg = f(1/T) correspondant à la rétention de méthanol sur le polyester en fil soumis à différents traitements thermiques

FIGURE 37



PREMIERE TRANSITION

Il s'agit de la transition vitreuse observée vers 85°C lors de la première montée en température. Sous l'influence des recuits, ce point devient de plus en plus marqué et se déplace vers les hautes températures pour se stabiliser vers 95°C après chauffage à 170°C (tableau XIV).

Tableau XIV

Température de traitement (°C)	témoin	150°	170°	200°	230°
% cristallinité	38 %	47,8	52,2	59,4	-
Tg (°C)	85°	90°	95°	95°	95°

D'autre part, jusqu'à une température de recuit de l'ordre de 200°C, on constate que l'ensemble des courbes log Vg = f(1/T) se déplace vers des volumes de rétention de plus en plus faibles. Cette diminution dans la rétention totale du soluté semble être directement liée d'une part à la diminution de la surface spécifique par contraction thermique et, d'autre part, à la diminution de la quantité de phase amorphe. Par contre, lorsque le traitement thermique est effectué au-dessus de 200°C, les volumes de rétention déterminés au-dessous de Tg ne changent pratiquement plus (influence de la fin de rétraction thermique dans une zone de température où l'adsorption en surface est prépondérante) et ceux déterminés au-dessus de Tg augmentent de nouveau (influence de la désorientation des structures dans une zone de température où le phénomène de diffusion interne devient important). Il est, en effet, signalé que pour des traitements thermiques sans tension effectués au-dessus de 200°C, le degré moyen d'orientation des macromolécules dans les zone non organisées diminue, conduisant à une structure interfibrillaire plus ouverte et plus accessible aux réactifs, notamment aux colorants (84,85).

DEUXIEME TRANSITION T_2

La rétention de méthanol sur les fils de polyester met aussi en évidence une anomalie très marquée dans la courbe log Vg = f(1/T) entre 105 et 135°C avec, semble-t-il, deux phénomènes de transition

distincts lors de la première montée en température : l'un vers 110-115° et l'autre vers 130-135°. Après recuit sans tension à 200°C en atmosphère d'hélium, ces deux points sont remplacés par un seul point de transition vers 110-130° suivi d'une longue zone transitoire correspondant à la nouvelle accessibilité du méthanol dans la masse du polymère (figure 37).

Rappelons que l'étude analogue effectuée sur les grains de polytéréphtalate d'éthylène-glycol avait mis en évidence un seul point de transition T_2 très marqué vers 120°C et qui se déplace progressivement vers de plus hautes températures sous l'action d'un traitement thermique pour finalement se stabiliser vers 130°C après chauffage à cette température.

La différence de comportement entre les fils et les grains dans les zones de températures comprises entre 100 et 150°C, semble donc directement liée à l'histoire du polymère. Les fils de l'échantillon témoin ayant été soumis à une opération d'étirage après filature, commencent à se rétracter dès que la température de recuit est supérieure à Tg, ce qui se manifeste par une diminution du volume de rétention, non observée sur les grains. C'est seulement après un traitement thermique de l'ordre de 200°C que le fil acquiert une certaine stabilité dimensionnelle et que les courbes log Vg = f(1/T) ont une forme comparables pour les fils et les grains (figure 38).

Pour bien souligner l'influence de la contraction thermique, une étude identique a été effectuée sur du polyester filé mais non étiré dont le taux de cristallinité et la stabilité dimensionnelle sont très faibles (figure 39). A un taux de retrait thermique très important, de l'ordre de 38 %, observé entre 80 et 100°C, correspond une forte et brusque diminution du volume de rétention du méthanol (figure 38). Par contre, après un recuit à 200°C, la chute de Vg devient faible et comparable à celle observée sur les grains et sur l'échantillon témoin recuit.

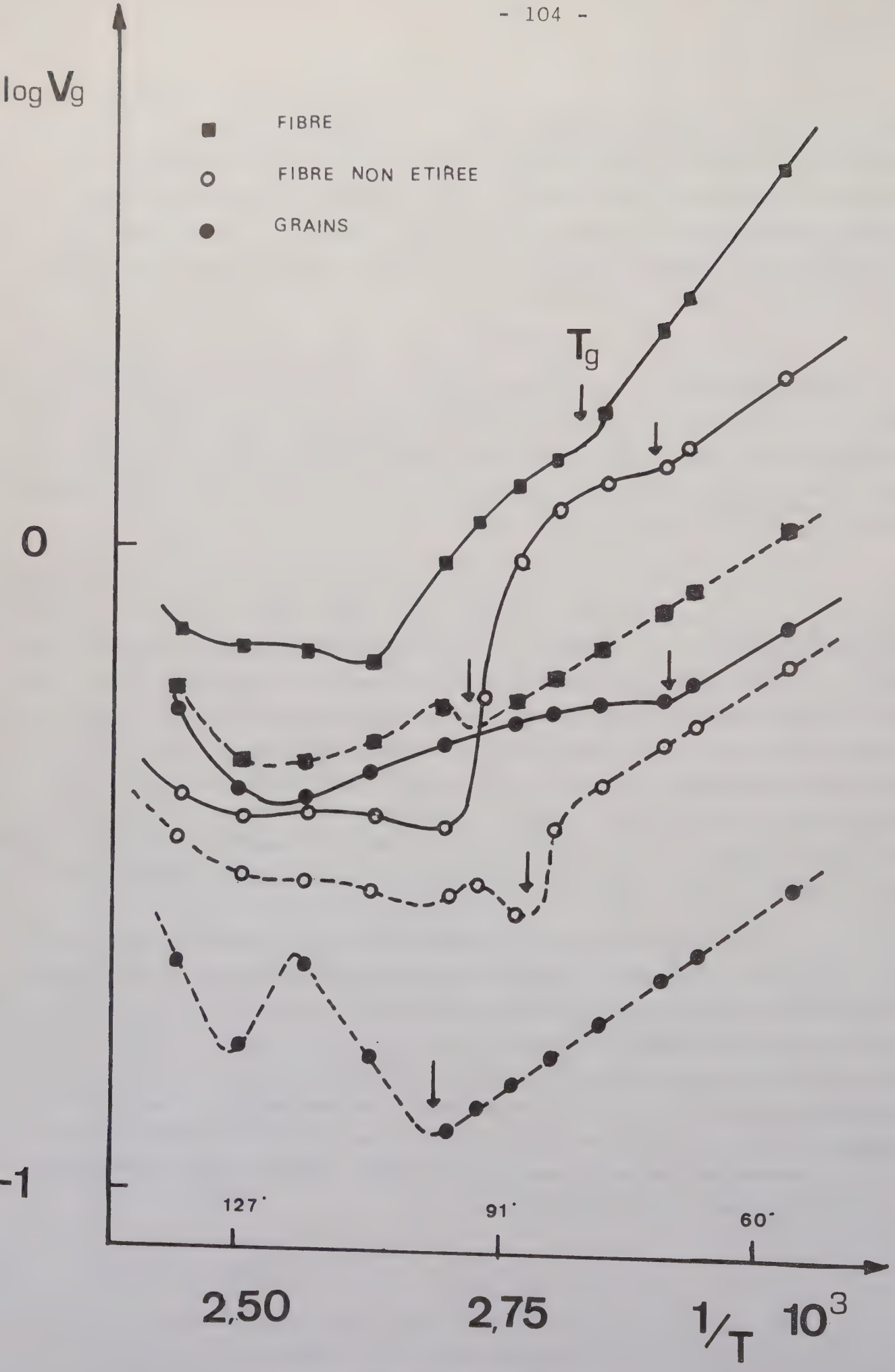


FIGURE 38 Courbes représentant log Vg = f(1/T) pour le méthanol sur différents échantillons de polyester en fils avant (—) et après (---) recuit à 200°C

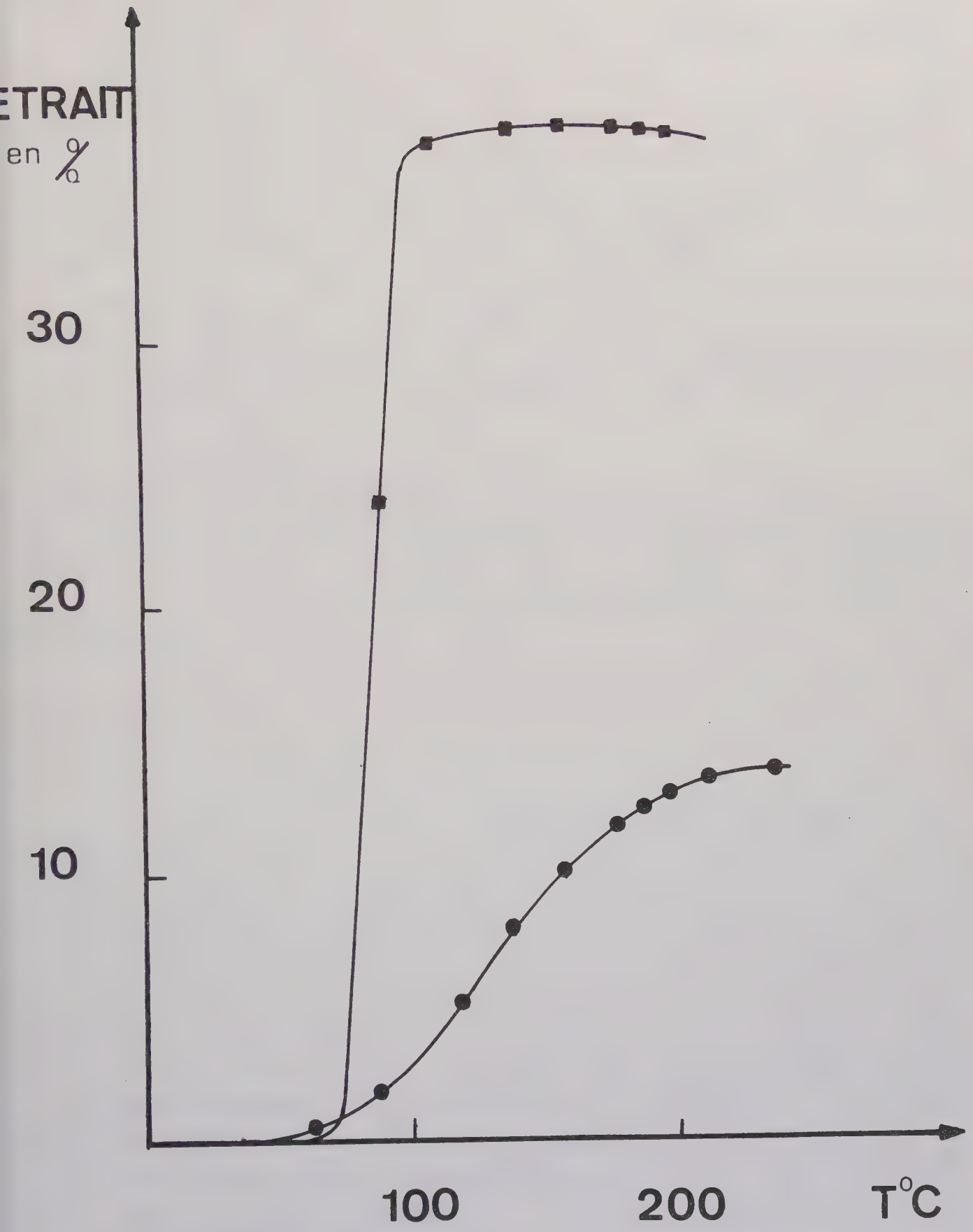


FIGURE 39 Retrait thermique du fil témoin ● et du fil non étiré ■

TROISIEME TRANSITION

Une troisième transition T_3 est mise en évidence sur l'échantillon témoin entre 180 et 200°C, lors de la première montée en température. On retrouve ici un fait que nous avons signalé lors de l'étude sur les grains de polyester, c'est-à-dire qu'un phénomène de transition se manifeste à une température supérieure d'environ une vingtaine de degrés à la température du plus haut traitement thermique subi précédemment par le polymère (figure 36). Or, si nous reprenons l'histoire thermique des fils étudiés, nous remarquons qu'au cours de leur élaboration ils ont été portés à une température maximale d'environ 170°C, après la solidification en sortie de filière.

Les grains et les fils de polytéréphtalate d'éthylène-glycol ont donc un comportement thermique semblable ; la seule différence est le dédoublement du point de transition T_2 résultant de la contraction thermique de la fibre vers cette température.

IV.3 - ETUDE DES ZONES D'EQUILIBRE

Ces zones correspondent aux domaines de température où le polymère ne présente aucun phénomène de transition c'est-à-dire aux domaines où log Vg = f(1/T) suit une loi linéaire. Afin d'effectuer une étude précise de ces zones d'équilibre , il est indispensable de stabiliser le polymère par un traitement de 6 heures à 200°C. Nous avons, en effet, constaté (chapitre IV.2.1 et IV.1.2) que toutes les transitions s'effectuent à des températures fixes après un tel traitement. Les zones d'équilibre étant alors bien définies, nous avons choisi comme températures de travail 60°, 90°, 105°, 190° et 230°C.

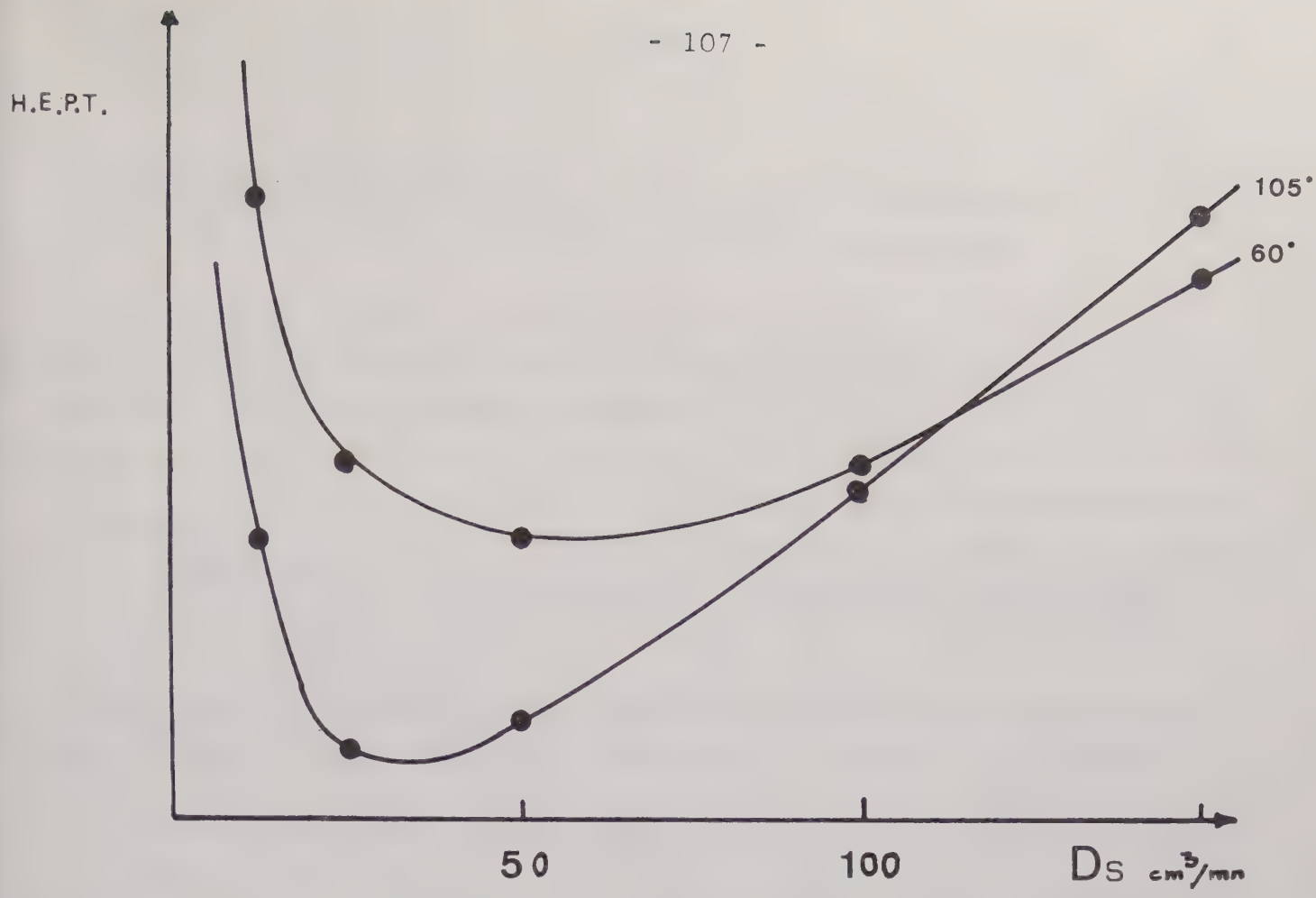


FIGURE 40

Courbes de van Deemter obtenues pour le méthanol

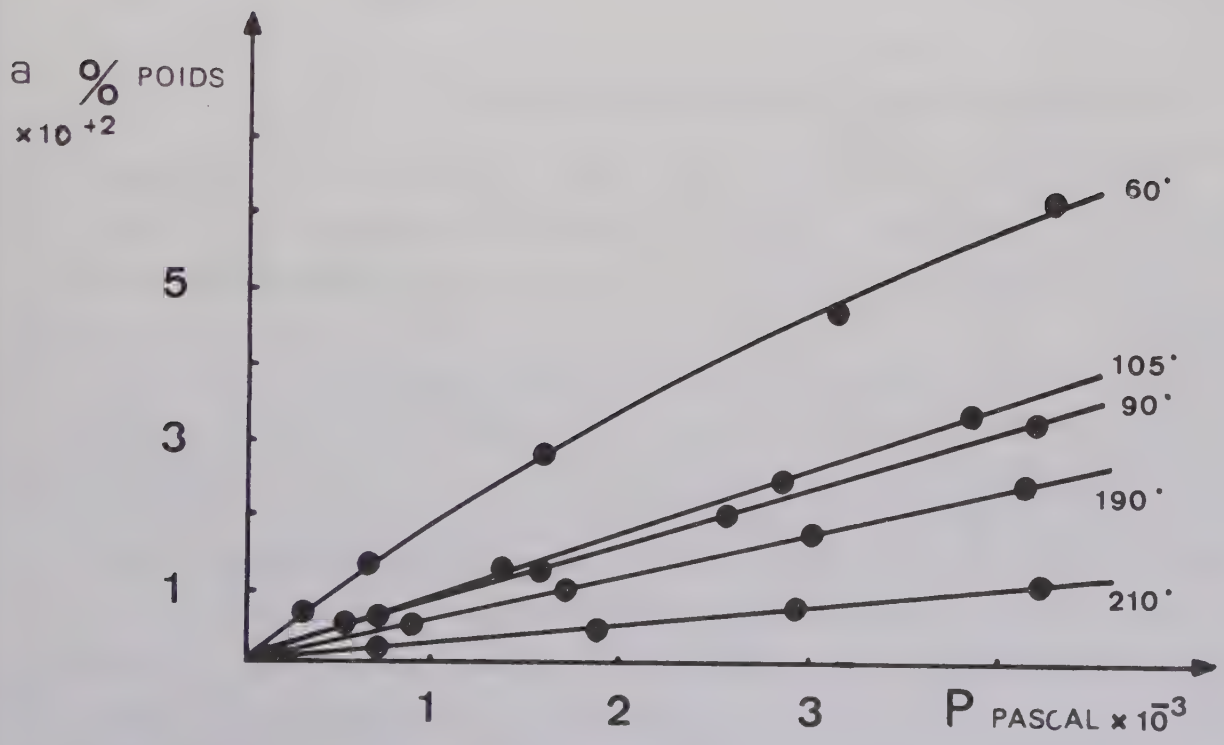


FIGURE 41

Isothermes de sorption du méthanol sur le polyester en fils à différentes températures

a) Efficacité de la colonne chromatographique vis-à-vis du méthanol.

Nous avons calculé à 60 et 105°C le nombre de plateaux théoriques (relation 4, chapitre II) ainsi que la H.E.P.T. (relation 6) pour les débits de gaz vecteur variant de 25 à 150 cm^3/mn. Les courbes (figure 40) représentant l'équation de Van DEEMTER nous suggèrent les conclusions suivantes :

- contrairement à ce que nous avons vu pour les hydrocarbures l'efficacité de la colonne augmente avec la température ;

- il n'y a pas de diffusion turbulente (l'ordonnée à l'origine de l'asymptote à la branche correspondant aux forts débits étant nettement négative) ;

- la résistance au transfert de masse est plus importante à 60°C qu'à 105°C ;

- la seule diffusion notable est la diffusion axiale ;

- l'efficacité de la colonne est optimale pour des débits de gaz vecteur compris entre 30 et 70 cm^3/mn.

b) Isothermes de sorption du méthanol.

Nous avons tracé les isothermes de sorption de méthanol en appliquant la technique chromatographique d'élution.

Nous pouvons constater (figure 41) que contrairement aux hydrocarbures, l'isotherme à 60°C n'est pas linéaire et indique une forte affinité du polymère pour les premières molécules de méthanol sorbées. Par contre, l'isotherme tracée à 105°C est pratiquement linéaire et se place légèrement au-dessus de l'isotherme à 90°C. Ce résultat est en accord avec l'évolution des volumes de rétention spécifiques (figure 37). Au niveau de la transition vitreuse, une fraction de la phase amorphe du polymère devient accessible au méthanol et l'augmentation du volume de rétention spécifique se manifeste entre 90 et 105°C par une inversion de la position des isothermes. Les isothermes tracées dans le dernier domaine d'équilibre entre T_2 et la fusion cristalline sont parfaitement linéaires, il

semble donc qu'à ce niveau le phénomène chromatographique soit régi par les lois de la chromatographie de partage.

c) Comparaison des rétentions d'une série homologue de monoalcools linéaires.

Nous nous proposons de préciser la nature des phénomènes chromatographiques, car, suivant la taille de la molécule d'alcool, la température et le débit de gaz vecteur, nous pouvons avoir :

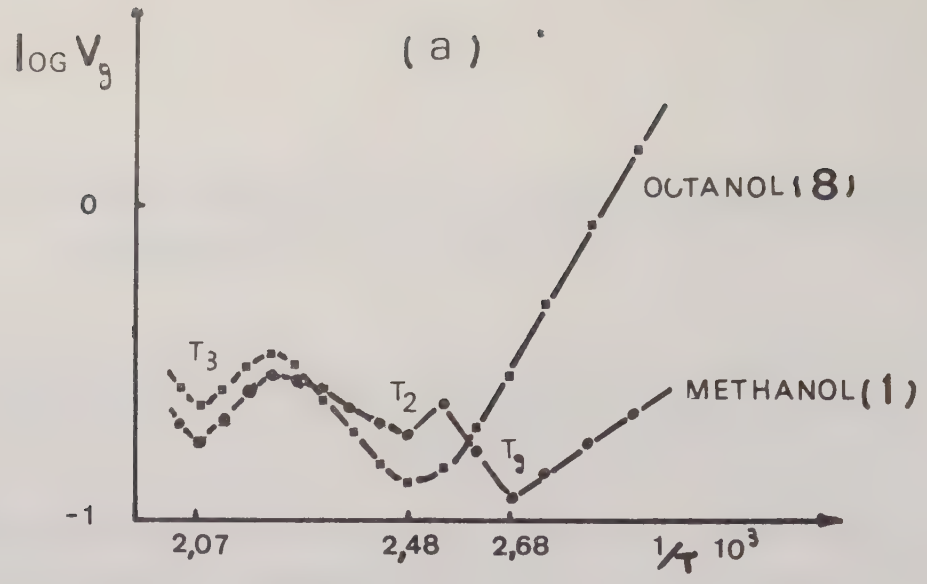
- soit adsorption
- soit adsorption puis diffusion et dissolution plus ou moins totale.

Influence de la taille de l'alcool sur le type de chromatographie

Les courbes log Vg = f(1/T)tracées pour les différents alcools à un débit de 50 cm^3/mn de gaz vecteur (figure 42) montrent que la transition vitreuse Tg est bien marquée pour le méthanol, l'éthanol et, à un degré moindre, pour le propanol.

Alors qu'au-dessous de Tg la rétention de ces alcools a lieu essentiellement à la surface du polymère (chromatographie d'adsorption), au-dessus de Tg, il apparait une dissolution dans les zones amorphes (chromatographie de partage). Par contre, avec les alcools de plus forte condensation en carbone, la transition vitreuse n'est pratiquement pas marquée, la solubilité est très faible et l'adsorption en surface est la contribution majeure à la valeur du volume de rétention dans cette zone de température.

Nous avons tracé, à 105°C, température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse où l'équilibre chromatographique est à nouveau réalisé, la courbe représentant la variation du volume de rétention spécifique en fonction du nombre x d'atomes de carbone de l'alcool (figure 43).



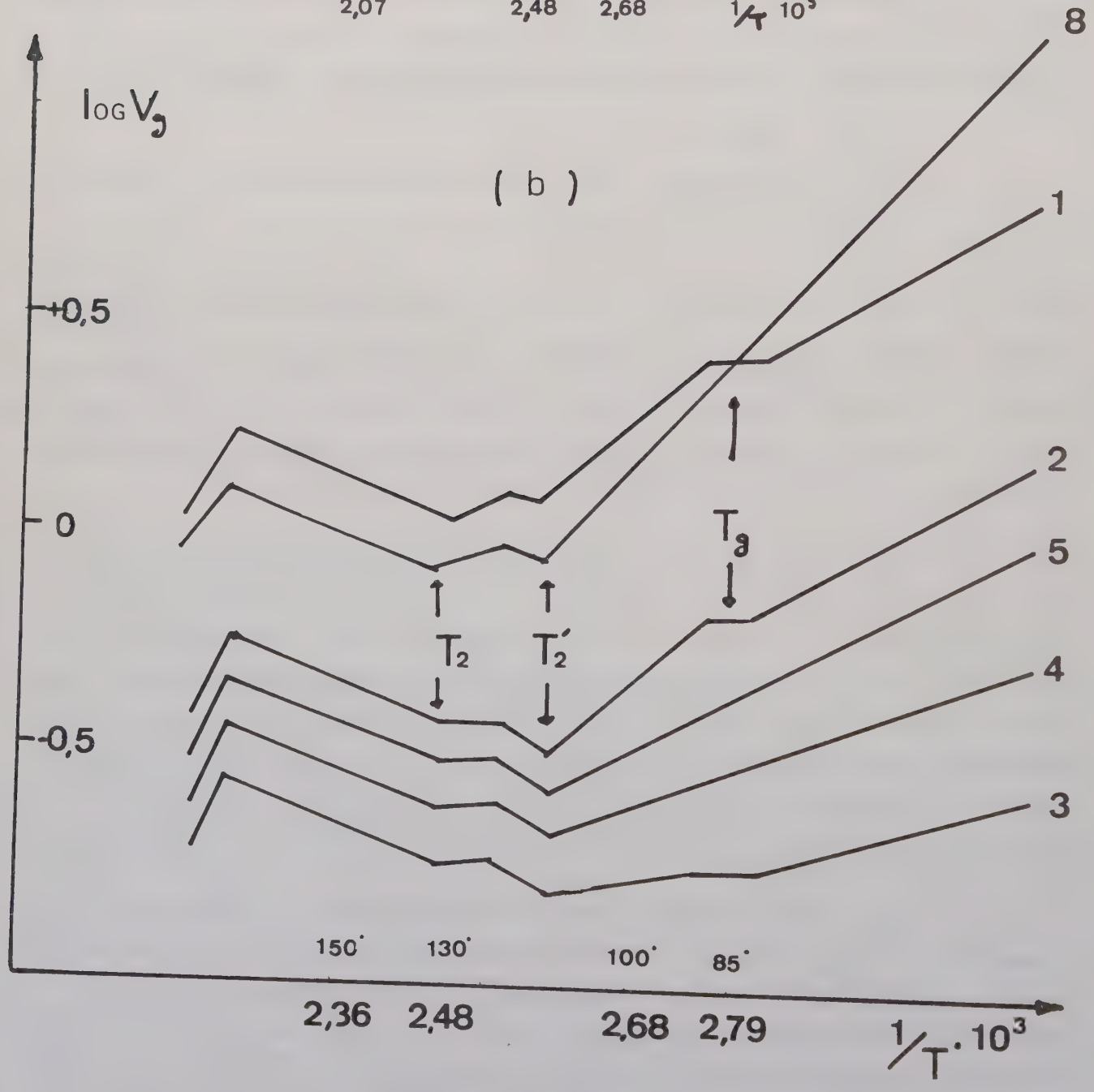


FIGURE 42

Courbes représentant log Vg = f(1/T)

a) pour le méthanol et l'octanol sur le polytéréphtalate d'éthylène-glycol en grains traité thermiquement à 190°C

b) pour les huits monoalcools sur le polyester en fils

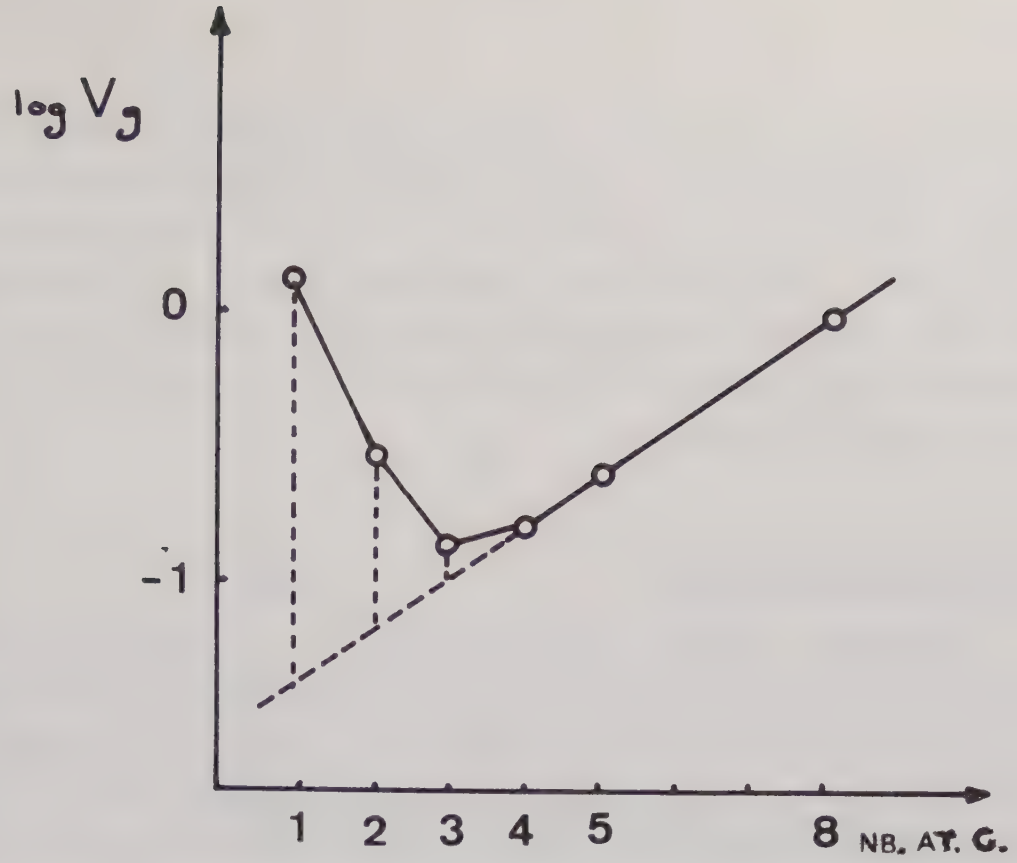


FIGURE 43 Variation, à 105°C, de log Vg en fonction de la condensatio
en carbone de l'alcool

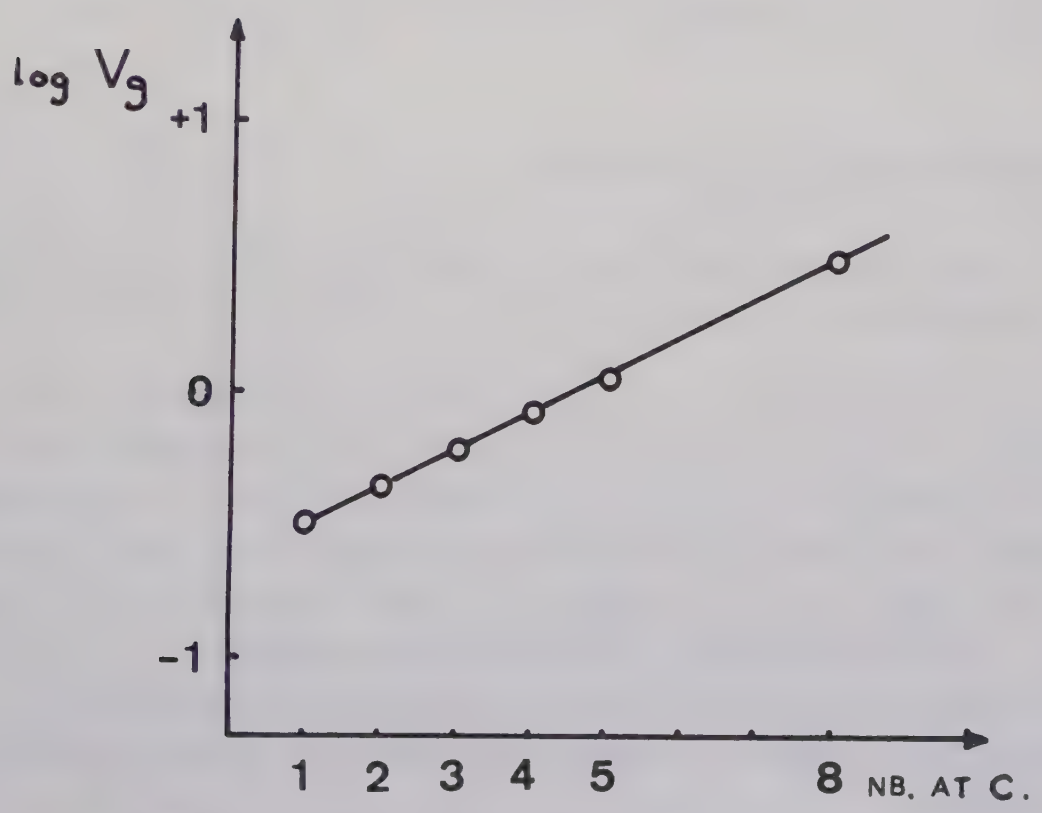


FIGURE 44 Variation, à 210°C, de log Vg en fonction de la condensation
en carbone de l'alcool

Si les trois premiers alcools avaient un comportement analogue à celui des alcools de forte condensation en carbone (adsorption), leurs points représentatifs devraient se trouver dans le prolongement des points représentant ces derniers (partie en pointillés de la figure 43). La surface hachurée représente en quelque sorte la contribution du phénomène de dissolution au volume de rétention des petites molécules d'alcool.

Influence de la température

A un débit donné (25 cm^3/mn) nous avons mesuré les volumes de rétention des alcools à différentes températures d'équilibre. Ce n'est qu'après la troisième transition T_3, que log Vg devient une fonction linéaire du nombre x d'atomes de carbone. Ainsi, à 210°C (figure 44) tous les alcools ont un comportement analogue vis-à-vis du polyester, le phénomène de dissolution est alors prépondérant avec un mécanisme de solubilité comparable. La chromatographie est d'autant plus proche d'une chromatographie idéale de partage que la température est plus élevée. C'est ainsi que la distance de rétention du méthanol devient indépendante de la quantité de soluté injectée lorsque la température atteint 210°C (figure 45).

Influence du débit de gaz vecteur

Nous avons déjà signalé (chapitre V.2) l'importance du débit de gaz vecteur sur la nature du processus chromatographique.

A 105°C (figure 46), le volume de rétention spécifique du méthanol diminue fortement lorsque le débit augmente pour finalement se stabiliser à une valeur faible aux débits supérieurs à 100 cm^3/mn. La cinétique de diffusion du méthanol dans le polymère étant trop lente pour lui permettre de se dissoudre à des débits élevés ; seul le phénomène d'adsorption en surface caractérisé par une cinétique très rapide est possible. Le phénomène lent de dissolution devient de plus en plus marqué et total lorsque le débit diminue.

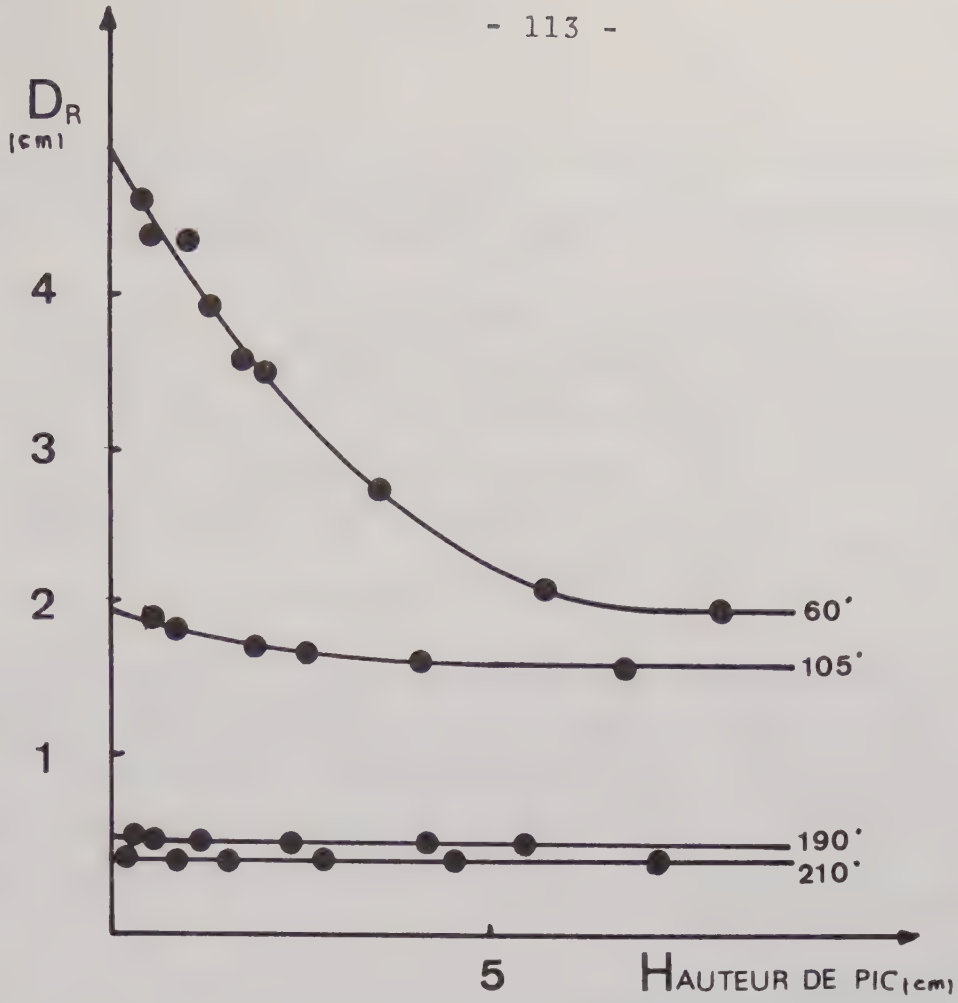


FIGURE 45

Variation de la distance de rétention du méthanol en fonction de la quantité injectée (débit de gaz vecteur 25 ml/mn et température variable de 60 à 210 °C)

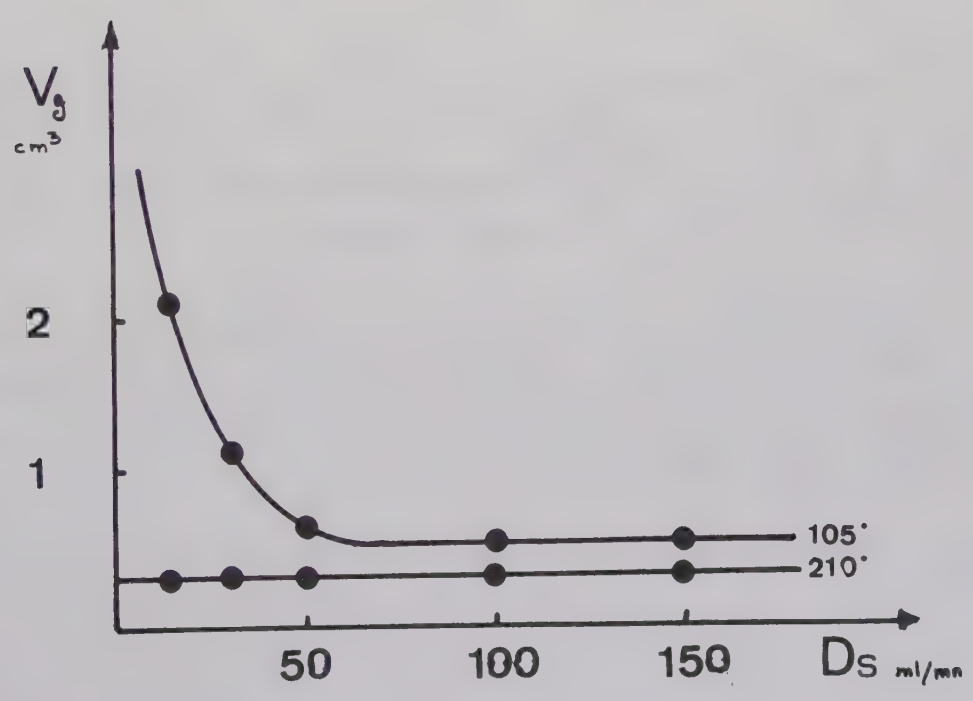


FIGURE 46

Variation du volume de rétention du méthanol en fonction du débit de gaz vecteur, à 105 et 210°C

Influence réciproque de la température et du débit

Lorsqu'on élève la température de la colonne d'échantillon, la cinétique de diffusion devient de plus en plus rapide et la dissolution de l'alcool est possible pour des débits de gaz vecteur de plus en plus élevés. Ainsi pour le polyester en fil stabilisé par recuit, le volume de rétention à 210°C reste constant dans le domaine de débit étudié (figure 46).

En définitive, la température et le débit de gaz vecteur ont des effets de même nature sur le passage progressif d'une chromatographie d'adsorption à une chromatographie de partage.
Pour chaque alcool, la chromatographie idéale de partage (équilibre de sorption) sera d'autant mieux réalisée dans un domaine d'équilibre chromatographique que :

- *à température fixe, le débit de gaz vecteur sera plus faible,*
- *à débit de gaz vecteur constant, la température sera plus élevée.*

L'étude comparative de la solubilité des différents alcools dans les fils de polyester ne pourra être considérée comme valable que si les conditions chromatographiques sont bien précisées et restent inchangées au cours des essais.

En pratique, les grandeurs thermodynamiques calculées dans les zones d'équilibre chromatographique seront déterminées à partir des valeurs des volumes de rétention extrapolés à quantité injectée nulle et à débit nul.

IV.4 - ESSAI D'INTERPRETATION DES DIFFERENCES DE SOLUBILITE DES MONOALCOOLS DANS LE POLYMERE

Pour tenter d'expliquer le comportement des différents alcools linéaires vis-à-vis du polyester, nous ferons appel successivement :

- au paramètres de solubilité,
- aux polarités,
- aux grandeurs thermodynamiques données par la chromatographie.

Le tableau XV résume les constantes physiques les plus significatives des alcools étudiés.

Tableau XV

Nature de l'alcool	méthanol	éthanol	propanol	n-butanol	n-pentanol	n-octanol
volume molaire en cm^3 (4°-20°)	41	57,5	76	91	108	158
point d'ébullition (°C)	64,70	78,29	97,20	117,66	137,8	195,20
Constante diélectrique 25°C	32,70	24,55	20,33	17,51	13,9 (22°)	10,3 (20°)
tension superficielle à 30°C(dynes/cm)	21,69	21,48	22,89	23,75	24,72	25,21
viscosité à 20°C (encentipoises)	0,551	1,20	2,256	2,948	4,37	10
paramètre de solubilité	14,5	12,7	11,9	11,4	10,9	10,3
polarité fractionnelle	0,388	0,268	0,152	0,096	0,074	0,035

Remarquons tout d'abord qu'à l'état liquide, l'ensemble des alcools utilisés a une tension superficielle bien inférieure à la tension superficielle critique (γ_c = 43 dynes/cm) donnée pour le polyester et donc mouille totalement le polymère.

ESSAI D'INTERPRETATION A PARTIR DES PARAMETRES DE SOLUBILITE ET DES POLARITES

La dissolution d'un liquide organique dans le polymère ne sera possible que si la variation d'enthalpie libre ΔG_M de mélange est négative. ΔG_M est relié à la variation d'enthalpie de mélange ΔH_M et d'entropie de mélange ΔS_M par la relation :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T. \Delta S_M$$

ΔS_M est habituellement positif dans un processus de mélange et, dans ce cas, c'est finalement la valeur du terme ΔH_M qui va être le facteur déterminant pour la miscibilité de deux corps. Ainsi, ΔH_M devra être négatif, nul, ou positif avec une valeur absolue inférieure à celle du terme T. ΔS_M.

Dans le mélange de polymère P et de soluté S, les liaisons intermoléculaires P-P et S-S sont rompues et remplacées par des liaisons P-S. Si les volumes molaires des deux constituants ne sont pas trop différents et si le mélange se fait au hasard (pas d'interactions spécifiques entre molécules), la chaleur de mélange vérifierait la relation de HILDEBRAND et SCOTT (86)

$$\Delta H_M = V_M (C_s + C_P - 2C_{ps}) \phi_s \phi_P \qquad \text{(relation 38)}$$

V_M = volume molaire du mélange en cm^3

ϕ = fraction de volume

C = énergie d'interaction ou densité d'énergie cohésive

La chaleur de mélange sera positive ou négative suivant que l'énergie fournie par la formation des liaisons P-S ($2C_{PS}$) sera supérieure ou pas à l'énergie absorbée lors de la rupture des liaisons S-S et P-P ($C_P + C_S$). Si les composés sont polaires, les interactions sont largement déterminées par les forces de dispersion et on peut écrire que : $C_{PS} = (C_P.C_S)^{1/2}$. La relation 38 devient alors :

$$\Delta H_M = V_M (C_S^{1/2} - C_P^{1/2})^2 \phi_S \phi_P = V_M (\delta_S - \delta_P)^2 \phi_S \phi_P \qquad \text{(relation 39)}$$

On préfère généralement introduire le paramètre de solubilité qui est égal à la racine carrée de la densité d'énergie cohésive. Dans le cas de substances vaporisables comme les alcools, le paramètre de solubilité peut être déterminé expérimentalement à partir de la relation :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} \qquad \text{(relation 40)}$$

ΔH_v chaleur latente de vaporisation à la température T(K) exprimée en cal/mole

V volume molaire en cm^3

Dans le cas d'un polymère, la formule 40 n'est applicable que si l'on considère non pas le nombre de molécules, mais le nombre de segments de la chaîne interagissant avec le solvant organique.

D'autre part, cette relation ne permet pas de déterminer le paramètre de solubilité d'un polymère non volatil. Dans ce cas, lorsque le polymère ne présente pas de forte polarité ou de liaisons hydrogène, SMALL (87) propose une méthode théorique de détermination de δ basée sur l'additivité des paramètres de solubilité correspondant aux différents groupements fonctionnels de la macromolécule. Pour le polytéréphtalate d'éthylène-glycol à l'état amorphe et à 25°C, il donne une valeur de 10,7 $(cal/cm^3)^{1/2}$.

Si le développement précédent est applicable, la valeur de ΔH_M donnée par la relation 39 ne peut être que positive ou nulle. Le mélange se fera d'autant plus facilement que les valeurs de δ_S et δ_P sont proches l'une de l'autre. Dans le cas présent, la meilleure solubilité devrait être observée avec le pentanol (δ= 10,9) et la moins bonne avec le méthanol (δ = 14,5), ce qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux obtenus à plus haute température.

En fait un bon solvant doit présenter un paramètre de solubilité proche de celui du soluté mais il faut aussi que les polarités fractionnelles correspondent. Les polarités fractionnelles p des différents alcools sont données dans le tableau XV.
Elles correspondent sensiblement à la fraction de densité d'énergie de cohésion due aux interactions dipôle-dipôle. Pour avoir une bonne solubilité entre le polyester (P) et les alcools (A), il faut que les liaisons P-P, A-A et P-A ne soient pas trop différentes les unes des autres de façon qu'une énergie relativement faible soit suffisante pour remplacer les liaisons A-A et P-P par de nouvelles liaisons P-A.

LAWTON et CATES (88) signalent que les solvants qui diffusent dans le polyester et induisent sa cristallinité ont des paramètres de solubilité et des polarités parfois assez éloignés de ceux supposés pour le polymère. En ce qui concerne les polymères fortement cristallisés comme les fils textiles pris à une température bien inférieure à leur point de fusion, les interactions spécifiques polymère-soluté semblent jouer un rôle essentiel dans le phénomène de solubilité. SMALL (87) signale que la formation de liaisons hydrogène contrôle souvent la solubilité de polymères contenant des groupes fonctionnels tels que hydroxyles, carboxyles, amides. Ici l'établissement de liaisons hydrogène est possible entre les fonctions alcool du solvant (donneur de protons). Dans ce cas, la forte réactivité entre soluté et solvant en rendant le mélange moins endothermique va favoriser la dissolution. Pour tenir compte de ces interactions spécifiques ne relevant pas de l'hypothèse d'HILDEBRAND une constante K arbitraire a été introduite dans la relation 38 qui devient :

$$\Delta H_M = V_M \quad C_S + C_P - 2K \, (C_S + C_P)^{1/2} \quad \phi_S \, \phi_P \qquad \text{(relation 41)}$$

Des valeurs de K inférieures ou supérieures à 1 entraînant des valeurs positives ou négatives pour ΔH_M, LEMONS KAKAR et CATES (89) ont classé les systèmes polyester-soluté en quatre groupes suivant les valeurs de K et en prenant en considération le caractère acido-basique des composés. Ils donnent pour les alcools, à la température ordinaire, des valeurs de K inférieures à 1, ce qui entraîne $\Delta H_M > 0$ et une solubilité négligeable. Les molécules d'alcool ayant plus tendance à s'associer entre elles qu'avec le polymère ne le gonflent pas à basse température et n'induisent aucune cristallinité. Quand on élève la température, les liaisons alcool-alcool sont progressivement rompues et la diffusion dans le polymère est rendue possible par des molécules non associées.

Ainsi le méthanol liquide est connu pour n'induire aucune cristallinité dans le polymère amorphe à 25°C alors qu'un début de cristallisation est observé vers 50°C (90).

BONDI et SIMKIN (91) ont montré qu'il n'y a que très peu de différence entre les forces des liaisons hydrogène que peuvent donner les premiers termes de la série des monoalcools linéaires avec un composé réactif. La taille des alcools doit donc jouer aussi un rôle important, la solubilité des alcools étant d'autant plus facile que le volume molaire est plus faible et le point d'ébullition plus bas. Ainsi, dans nos conditions opératoires, le propanol et surtout l'éthanol et le méthanol peuvent diffuser dans les parties amorphes des fils de polyester dès la température de transition vitreuse tandis que l'octanol ne connait un début de diffusion interne qu'au niveau de la température T_2.

En définitive, les solubilités différentes observées ne peuvent s'interpréter que si on fait intervenir, en plus de la densité d'énergie de cohésion et de la polarité, la taille des molécules de soluté et le pouvoir attractif du polyester vis-à-vis du proton de l'alcool.

ESSAI D'INTERPRETATION A PARTIR DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DETERMINEES EN CHROMATOGRAPHIE

Nous avons vu (chapitre II.5) que la chromatographie permet l'accès aux grandeurs thermodynamiques lorsque les conditions suivantes sont respectées :

- le polymère doit être considéré comme un liquide. En première approximation on pourra considérer comme liquide la phase amorphe lorsque la température est supérieure à Tg.

- les volumes respectifs de polymère et de gaz dans la colonne ne doivent pas varier (le gonflement doit être tout au moins négligeable)

- le débit de gaz vecteur doit être constant le long de la colonne ce qui ne sera réalisé que si la perte de charge est négligeable.

- le mélange gaz vecteur + soluté doit pouvoir être considéré comme un gaz parfait

- l'équilibre chromatographique de partage doit être considéré comme atteint, le coefficient de partage restant constant.

Ainsi, c'est seulement en effectuant des mesures à des températures bien supérieures à celle de la transition vitreuse, dans un domaine de température où le polymère ne subit pas de changement morphologique et en extrapolant toujours à injection nulle et débit nul qu'il sera possible d'accéder aux différentes grandeurs thermodynamiques caractérisant le mélange polymère-soluté (62, 92, 93).

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la température sur l'accessibilité d'un alcool. Pour cela, nous avons déterminé, dans le cas du méthanol γ_1^∞ et $\overline{\Delta G_1}$ excès à 190°, 210°, 245°C à l'aide des relations établies au chapitre II.5.2 :

$$\gamma_1^\infty = \frac{273\ R}{V_g . P_1^\circ . M_2} \qquad \text{(relation 36)}$$

$$\overline{\Delta G_1^\infty} = RT \text{ Log } \gamma_1^\infty \qquad \text{(relation 37)}$$

La pression de vapeur saturante P_1° de l'alcool considéré a été calculée par interpolation entre deux points connus des courbes $P_1^\circ = f(T)$ lorsque les données fournies par la littérature étaient suffisantes (94, 95). Dans les autres cas, nous avons utilisé l'équation d'ANTOINE :

$$\log P_1^\circ = A - \frac{B}{t+C}$$

La masse moléculaire M_2 du polymère a été prise égale à la masse moléculaire moyenne en nombre M_n = 18 600 (chapitre I.3.1). En fait, pour la série d'études comparatives que nous nous proposons d'effectuer, il pourrait être donné à M_2 une valeur parfaitement arbitraire.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la température sur l'accessibilité d'un alcool. Pour cela, nous avons déterminé, dans le cas du méthanol γ_1^∞ et $\overline{\Delta G_1^\infty}$ excès (tableau XVI) aux températures où, d'une part, le polymère ne présente plus de modification morphologique notable et où, d'autre part, la solubilité est la contribution majeure à la rétention.

Tableau XVI

Température	Vg en m^3/kg	γ_1^∞	$\overline{\Delta G_1^\infty}$ excès en k.cal/mole
190	$0,38.10^{-3}$	0,104	- 2,08
210	$0,32.10^{-3}$	0,0775	- 2,35
245	$0,24.10^{-3}$	0,0491	- 3,15

On constate que lorsque la température augmente, le coefficient d'activité du méthanol dans le polyester diminue et que l'excès d'enthalpie libre partielle molaire augmente en valeur absolue. Cette évolution indique que la solubilité du méthanol dans le polyester est facilitée par une élévation de température. Notons, de plus, qu'il peut être constaté que log γ_1^∞ devient une fonction linéaire de I/T caractérisant un unique mécanisme de solubilité.

Rappelons que le coefficient d'activité γ_1^∞ du soluté dans la phase liquide à dilution infinie est défini comme une mesure de l'écart aux lois de RAOULT et de HENRY. Cet écart est dû, d'une part, à la différence de taille entre les molécules de soluté A (alcools) et de solvant P (polymère) et, d'autre part, à la différence des interactions A-A, P-P et A-P.

D'une façon générale, des valeurs de $\gamma_1^\infty < 1$ et de ΔG excès négative, correspondent à une déviation négative aux lois de RAOULT et de HENRY, c'est-à-dire que la pression de vapeur de la solution est inférieure à celle que prévoit ces lois.

En chromatographie en phase gazeuse, de telles valeurs de γ_1^∞ s'observent dans le cas de fortes interactions soluté-solvant et correspondent aux solutions entre composés de "polarité" semblables, mais présentant entre eux de grandes différences de volumes molaires ou aux solutions dont les constituants tendent à réagir chimiquement (96).

Pour comparer la solubilité des différents alcools, nous avons mesuré les volumes de rétention de chacun d'eux à 210 et 245°C. A ces températures, tous les alcools présentent des volumes de rétention indépendants du débit et de la quantité injectée dans la fourchette des imprécisions expérimentales. Ces données expérimentales nous permettent (chapitre II.5) de calculer :

- la chaleur ΔH_{int} totale d'interaction molaire :

$$\frac{\partial \text{Log } Vg}{\partial\ 1/T} = - \frac{\Delta H_{int.}}{R} \qquad \text{(relation 16)}$$

- les coefficients d'activité des alcools dans le polyester à ces deux températures à 210°C et 245°C.

$$\gamma_1^{\infty} = \frac{273.R}{Vg.P_1^{\circ}.M_2} \qquad \text{(relation 36)}$$

- les énergies libres partielles molaires d'excès à dilution infinie

$$\overline{\Delta G_1^{\infty}}\ \text{excès} = RT\ \text{Log}\ \gamma_1^{\infty} \qquad \text{(relation 37)}$$

- l'excès d'enthalpie partielle molaire de mélange à dilution infinie $\overline{\Delta H}_1^{\infty}$ entre 210 et 245°C :

$$\overline{\Delta H_1^{\infty}} = R \cdot \frac{\partial \log \gamma_1^{\infty}}{\partial \frac{1}{T}} \qquad \text{(relation 42)}$$

- l'entropie partielle molaire de mélange à dilution infinie $\overline{\Delta S}_1^{\infty}$ à 210 et 245°C à partir de la relation :

$$\overline{\Delta S}_1^{\infty} = \frac{\overline{\Delta H}_1^{\infty} - \overline{\Delta G}_1^{\infty}}{T}$$

Les résultats sont consignés dans le tableau XVII suivant :

Tableau XVII

Vg à 210° en m^3/Kg	$0,32.10^{-3}$	$0,45.10^{-3}$	$0,58.10^{-3}$	$0,87.10^{-3}$	$1,20.10^{-3}$	$3,3.10^{-3}$
Vg à 245° en m^3/Kg	$0,24.10^{-3}$	$0,33.10^{-3}$	$0,42.10^{-3}$	$0,55.10^{-3}$	$0,73.10^{-3}$	$1,7.10^{-3}$
ΔH_{int} en kcal/mole	-4,10	-4,43	-4,97	-6,55	-7,09	-9,47
γ_1^{∞} à 210°C	0,00775	0,0795	0,1057	0,118	0,143	0,243
γ_1^{∞} à 245°C	0,0491	0,0538	0,0740	0,0886	0,118	0,239
ΔG_1^{∞} à 210°C en k.cal/mole	-2,35	-2,33	-2,07	-1,97	-1,79	-1,29
ΔG_1^{∞} à 245°C en k.cal/mole	-3,12	-3,02	-2,69	-2,51	-2,21	-1,50
ΔH_1^{∞} en k.cal/mole	6,54	5,58	5,05	4,08	2,71	0,422
ΔS_1^{∞} à 210°C en cal/mole/K	18,4	16,4	14,7	12,5	9,3	3,5

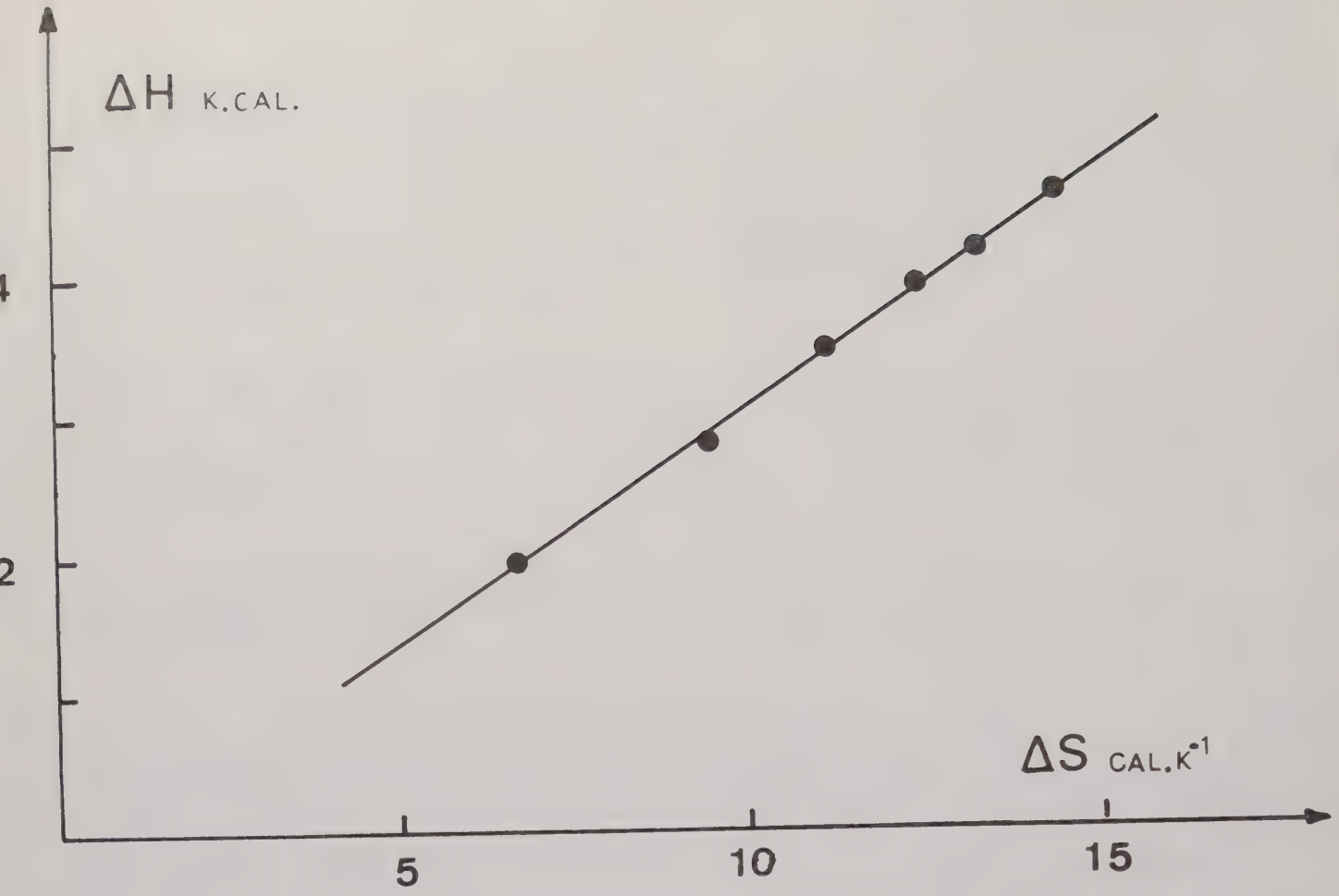


FIGURE **47**

Variation de l'enthalpie d'excès de mélange en fonction de l'entropie d'excès de mélange, pour les alcools sorbés à 210 °C sur les fils de polyester

Nous pouvons ainsi constater que le coefficient d'activité va en diminuant de l'octanol au propanol, c'est-à-dire qu'il est d'autant plus faible que la taille de la molécule d'alcool est plus petite et sa polarité fractionnelle plus grande. De même, ΔG_1^∞ est négatif et sa valeur absolue va en diminuant du méthanol à l'octanol. En somme, une molécule d'alcool diffuse d'autant plus facilement dans la masse du polyester que γ_1^∞ est plus faible et ΔG_1^∞ excès plus négatif, confirmant ce qui a déjà été montré par différents auteurs (64, 97) pour d'autres couples polymère-liquide organique.

Il peut être aussi constaté que ΔH_1^∞ et ΔS_1^∞ tous deux positifs varient dans le même sens en fonction du nombre d'atomes de carbone et que $\Delta H_1^\infty = f(\Delta S_1^\infty)$ suit une loi linéaire (figure 47). Une telle évolution a déjà été observée par plusieurs auteurs (62, 97) dans des cas où la molécule de soluté est petite par rapport à la molécule de solvant. Elle conduit à admettre un mécanisme de solubilité comparable, dans ce domaine de température, pour la série homologue de mono.alcools linéaires.

Signalons enfin que l'excès d'entropie de mélange ΔS_1^∞ est positive (déviation négative par rapport aux lois de RAOULT et de HENRY) et augmentent lorsque la taille de la molécule de soluté diminue. Le terme entropique contribue donc à permettre la solubilité des alcools en rendant ΔG_1^∞ négatif et ceci d'autant plus que la taille de la molécule de soluté est petite. Par contre, les valeurs trouvées pour ΔH_1 sont positives et ne contribuent pas à augmenter la solubilité, contrairement à ce qu'aurait pu laisser prévoir une interaction polymère-soluté importante. Il est intéressant de signaler, ici, que SMIDSROD et GUILLET (62) trouvent également un excès d'enthalpie de mélange nettement positif (ΔH_1^∞ = 1,1 kcal/mole) dans le cas de la sorption du butanol sur un polyamide aliphatique à 200°C où cependant les possibilités de liaisons hydrogène sont bien plus grandes.

Notons, de plus, que l'enthalpie totale d'interaction est négative indiquant que la chaleur de condensation est la contribution à ΔH_{int} la plus importante .

IV.5 - DISCUSSION DES RESULTATS DE MESURE

L'étude préliminaire de la réactivité avec le polyester de différents composés volatils nous a conduit à choisir une série homologue de monoalcools linéaires.

L'évolution de la rétention de ces alcools, et tout particulièrement du méthanol, avec la température, a mis en évidence trois domaines de température où l'équilibre chromatographique n'est pas réalisé par suite de modifications morphologiques du polymère. Ces transitions se manifestent par de nouvelles accessibilités du polyester aux molécules de soluté injecté.

Au niveau de la première transition observée vers 76°C pour les grains et 85°C pour les fils, (transition vitreuse Tg) seuls le méthanol, l'éthanol et, à un dégré moindre, le propanol connaissent un début de dissolution au sein de la phase amorphe. C'est ainsi qu'en se plaçant dans les zones d'équilibre avant et après cette transition, les isothermes de sorption du méthanol ont pu être tracées et qu'il a pu être constaté que l'isotherme de sorption du méthanol à 105°C est plus élevée que celle à 90°C.

Pour les températures inférieures à celle de la transition vitreuse du polymère, le méthanol est principalement adsorbé à la surface d'un polymère rigide ; pour les températures supérieures, une partie du méthanol se dissout dans les zones amorphes rendues "caoutchouteuses", la chromatographie de partage se substituant à la chromatographie d'adsorption.

Pour les alcools de plus forte taille, l'adsorption reste, encore dans ce domaine de température, la contribution majeure à la valeur du volume de rétention.

L'état d'association des molécules d'alcool à basse température semble expliquer qu'elles ne gonflent pas le polymère et n'induisent aucune cristallinité bien que les paramètres de solubilité de certains alcools soient très proches de celui couramment estimé pour le polyester. Quand la température s'élève, les liaisons alcool-alcool sont progressivement rompues et la diffusion devient possible dans la

phase amorphe devenue mobile aux température supérieures à celle de la transition vitreuse.

Les différences observées dans la solubilité des alcools ne peuvent s'interpréter que si on fait intervenir la taille des molécules de soluté et le pouvoir attractif du polyester vis-à-vis du proton de l'alcool.

Au niveau du deuxième phénomène de transition T_2 observé vers 130°C, attribué à une augmentation de l'agitation moléculaire dans les zones organisées de la phase amorphe, tous les alcools étudiés connaissent une dissolution partielle, d'autant plus importante que la taille de la molécule est plus faible. Les fils connaissant à ce niveau un fort retrait, l'étude de la dissolution n'a pu être faite que sur des fils stabilisés préalablement par un recuit à 200°C.

Au niveau du troisième phénomène de transition T_3 observé vers 190°C sur l'échantillon en fil, il peut être observé une nouvelle accessibilité de tous les alcools dans le polymère. Rappelons que c'est à cette température que l'accessibilité des hydrocarbures marquait une brusque augmentation. Cette transition a été attribuée à la fusion de cristallites métastables qui s'étaient développés dans les fils textiles lors des traitements thermiques accompagnant leur élaboration. Par une série de recuits, ce dernier point de transition peut être déplacé vers les hautes températures et confondu avec la fusion cristalline (dédoublement du pic de fusion). La température de cette dernière transition permet de caractériser l'histoire thermique du polymère.

Les parties linéaires des courbes représentant log Vg en fonction de I/T, obtenues entre Tg et T_2, indiquent bien que le polymère ne subit aucune modification morphologique nota ble; mais la variation du volume de rétention spécifique des alcools avec le débit de gaz vecteur d'une part et le volume de la quantité injectée d'autre part, indique que la chromatographie n'est pas idéale et que l'équilibre chromatographique de sorption n'est jamais totalement atteint.

Entre T_2 et la fusion cristalline, par contre, les volumes de rétention des alcools sur le polyester stabilisé par recuit deviennent indépendants de la quantité injectée et du débit du gaz vecteur. La chromatographie de partage devient le mécanisme prépondérant pour tous les alcools et l'équilibre chromatographique peut être considéré comme réalisé.

Dans ce domaine de température, il a pu être constaté que si l'enthalpie totale d'interaction avec le polyester des composés de la série homologue est négative, la plus forte chaleur (en valeur absolue) est trouvée (compte tenu des chaleurs de condensation) pour le composé injecté de plus haut poids moléculaire.

Les enthalpies libres partielles molaires qui conditionnent la solubilité sont toutes négatives et la valeur absolue est minimale pour le composé de plus faible poids moléculaire. Si la solubilité des premiers composés de la série est donc plus grande que pour les composés suivants, l'enthalpie partielle molaire de mélange étant positive, c'est que le terme entropique est la contribution majeure à ΔG . L'évolution de l'enthalpie partielle molaire de mélange et de l'entropie partielle d'excès en fonction du nombre d'atomes de carbone met ainsi en évidence aux températurez d'étude le même mécanisme de solubilité pour toute la série de composés homologues .

T R O I S I E M E P A R T I E

APPLICATION

A L'ETUDE DE L'INTERACTION DU POLYMERE AVEC L'EAU

C H A P I T R E V

ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

DE L'INTERACTION DU POLYMERE AVEC L'EAU

V.1 - EVOLUTION DU VOLUME DE RETENTION D'EAU AVEC LA QUANTITE INJECTEE, LE DEBIT ET LA TEMPERATURE.

Nous avons appliqué à 60°C les deux tests décrits dans la discussion sur la chromatographie d'élution (chapitre II.2).

a) le volume de rétention varie avec la quantité d'eau injectée : la chromatographie n'est donc pas idéale ;

b) le volume de rétention dépend du débit de gaz vecteur : l'équilibre chromatographique n'est donc pas atteint.

L'étude de la courbe de variation de log Vg = f(1/T) nécessitera la détermination de volumes de rétention spécifiques extrapolés à injection nulle et débit nul. On peut alors constater (figure 48) que le polymère non traité thermiquement ne présente pratiquement pas de point singulier repérable dans le domaine de température étudié.

Pour les fils traités à 130°C, des points singuliers apparaissent faiblement. Après un traitement à 170°C, nous avons retrouvé plus nettement la transition vitreuse dont la température s'est stabilisée vers 100°C ainsi que deux points singuliers à peine marqués situés vers 130 et 190°C (figure 48).
Le fait que ces transitions sont repérables seulement après un recuit du polymère, pourrait s'expliquer en considérant que l'on injecte des quantités infimes d'eau sur un polymère qui n'est certainement pas exempt de traces d'humidité. En effet, le séchage par un courant d'hélium est insuffisant pour éliminer les dernières traces d'eau retenues par les sites les plus réactifs du polymère.

De plus, les courbes donnant, à chaque température, les volumes de rétention en fonction des volumes injectés (figure 49) montrent, aux très faibles quantités, une augmentation importante du volume de rétention.

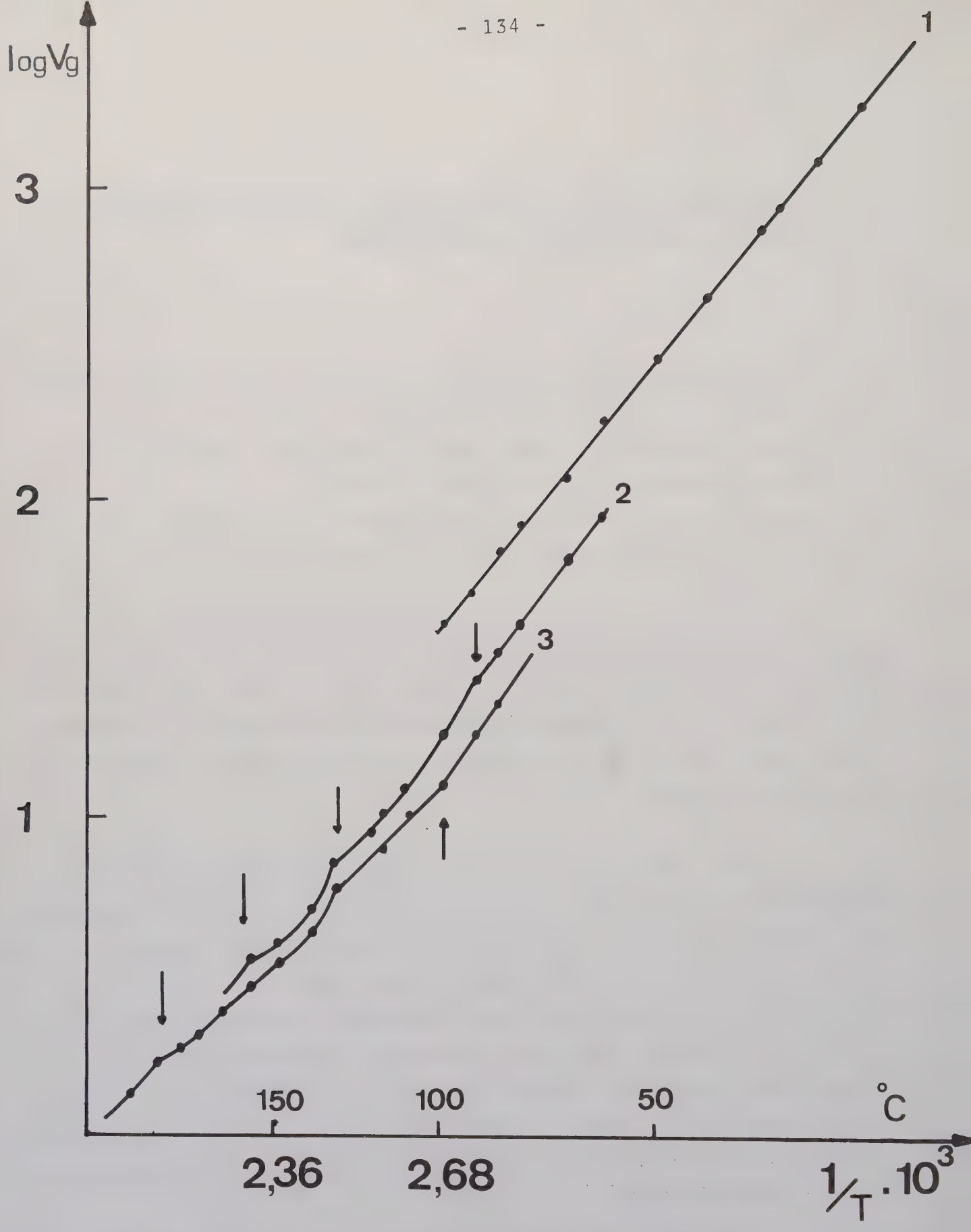


FIGURE 48

Courbes représentant log Vg = f(1/T) pour la rétention d'eau sur les fils de polyester non traités (1), traités thermiquement à 130° (2) et à 170°C (3) .

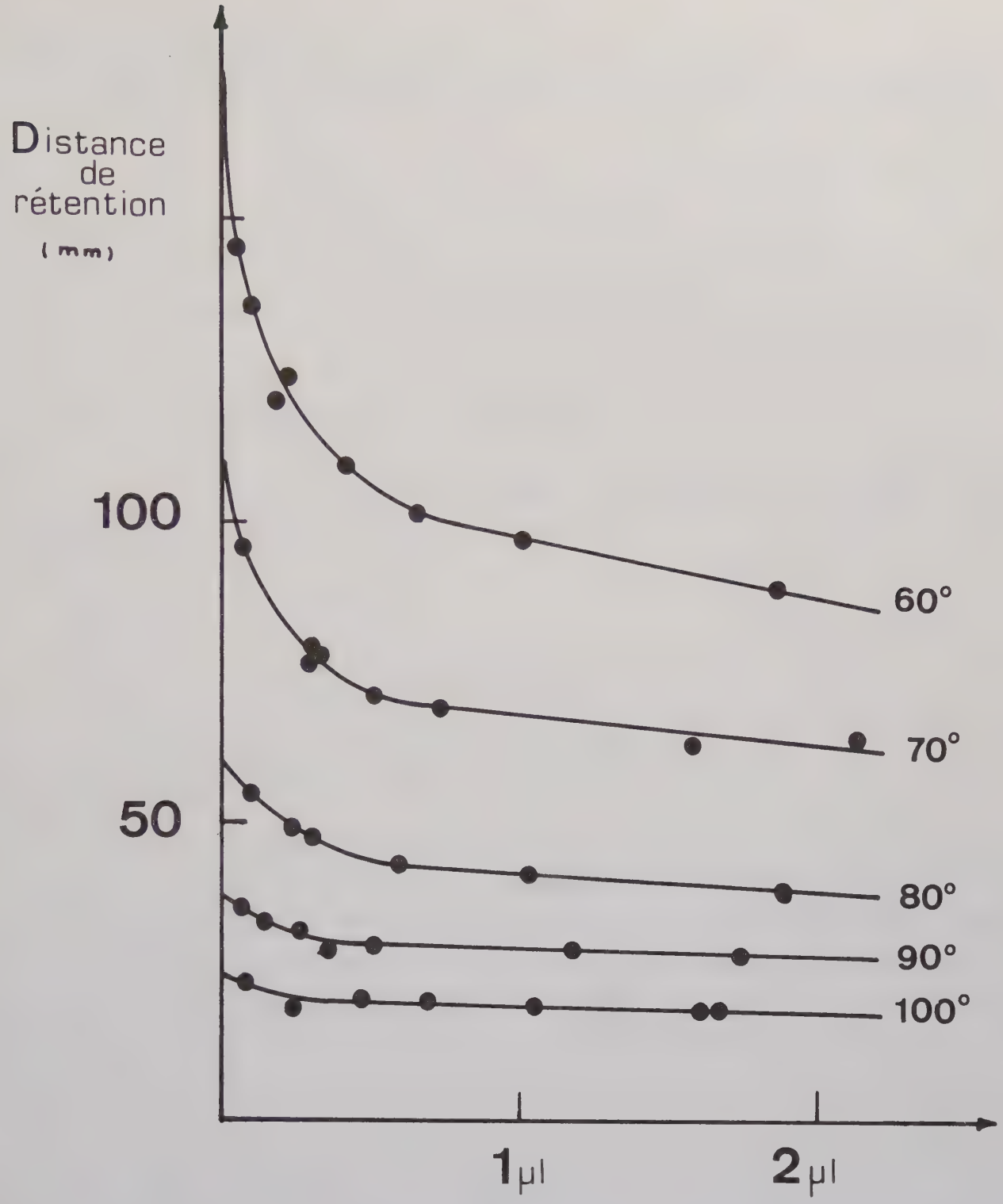


FIGURE 49

Variation de la distance de rétention de l'eau sur le polyester en fils à différentes températures en fonction du volume d'eau liquide injecté

En comparant ces résultats avec ceux obtenus au chapitre précédent par injection de monoalcools linéaires, il apparait évident que l'eau présente une forte affinité pour le polytéréphtalate d'éthylène-glycol.

Cette forte réactivité ne se traduit pas par un phénomène important de diffusion interne au niveau de la transition vitreuse. L'état d'association des molécules d'eau par liaisons hydrogène en est certainement la cause.

V.2 - CONDITIONS D'OBTENTION DE L'EQUILIBRE CHROMATOGRAPHIQUE

L'étude qualitative précédente nous ayant précisé qu'en dessous du point de transition vitreuse Tg l'équilibre de sorption d'eau sur des grains et des fils de polytéréphtalate d'éthylène-glycol n'était pas toujours atteint, il nous a semblé important d'effectuer une étude systématique de l'influence, souvent contradictoire, des différents facteurs permettant l'obtention de l'équilibre chromatographique de sorption d'eau.

Dans cette étude (40), nous avons fait varier, dans un large domaine, les facteurs suivants :

- géométrie de la colonne,
- débit de gaz vecteur,
- taille des éléments de polymère,
- tassement des échantillons dans la colonne,
- température de vaporisation de l'eau injectée,
- pression d'entrée et de sortie du gaz vecteur.

Il s'est ainsi avéré que le tracé d'une isotherme de sorption dépend d'un ensemble complexe de facteurs parfois reliés entre eux et qu'il est toujours préférable de choisir les conditions opératoires optimales pour un échantillon donné en établissant un compromis entre ces différents facteurs. Pour toutes les expériences successives effectuées sur des échantillons du même type, il est préférable de s'en tenir aux mêmes conditions opératoires. Dans tous les cas, on a intérêt à fixer les conditions expérimentales de façon que la pression d'entrée de la colonne ne soit supérieure que de quelques pourcents à la pression de sortie, c'est-à-dire à opérer à faible débit avec une colonne courte et faiblement tassée pour limiter les pertes de charge.

Par contre le tassement des éléments de polymère aussi fins et réguliers que possible devra être effectué uniformément pour limiter les phénomènes de diffusion dans la phase gazeuse qui sont d'autant plus importants que les espaces séparant les particules solides sont plus grands.

Des renseignements intéressants sur l'influence de la taille des éléments de polymère, du tassement et du débit du gaz vecteur peuvent être obtenus en étudiant la variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique H en fonction du débit de gaz vecteur Ds.

Ainsi les courbes représentatives de l'équation de van DEEMTER ont été tracées, à 20°C, pour des colonnes identiques remplies avec des éléments de fils dont nous avons fait varier la longueur de 3 à 50 mm. Ne pouvant pas expérimentalement travailler à des débits inférieurs à 10 cm^3/mn, il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence d'une valeur minimale pour H qui correspondrait au plus grand nombre de plateaux théoriques (figure 50 et par suite aux meilleures conditions de débit du gaz vecteur. En fait, la courbe expérimentale se présente avec une très faible pente vers les petits débits et la plage optimale pour les valeurs de H minimale peut être étendue jusqu'à 50 cm^3/mn.

La pente de la branche de droite de la courbe de van DEEMTER exprimant l'influence de la diffusion externe et interne est d'autant plus grande que la taille des éléments de fils est plus forte. Si la taille des éléments de fils diminue, le volume libre relatif occupé par le gaz vecteur dans la colonne diminue, l'uniformité de remplissage augmente et l'efficacité de la colonne s'améliore Ainsi H minimum a une valeur plus faible et la pente de la branche de droite de la courbe de van DEEMTER ne commence à augmenter que pour des débits plus grands, ce qui correspond à une meilleure cinétique d'échange.

L'influence, sur l'ensemble du phénomène de sorption, du transfert de masse par diffusion interne et externe décroit quand la température s'élève, l'efficacité de la colonne augmente, la région où H est minimal est plus large et la pente correspondant au transfert de masse de la partie droite de la courbe de van DEEMTER diminue (figure 50).

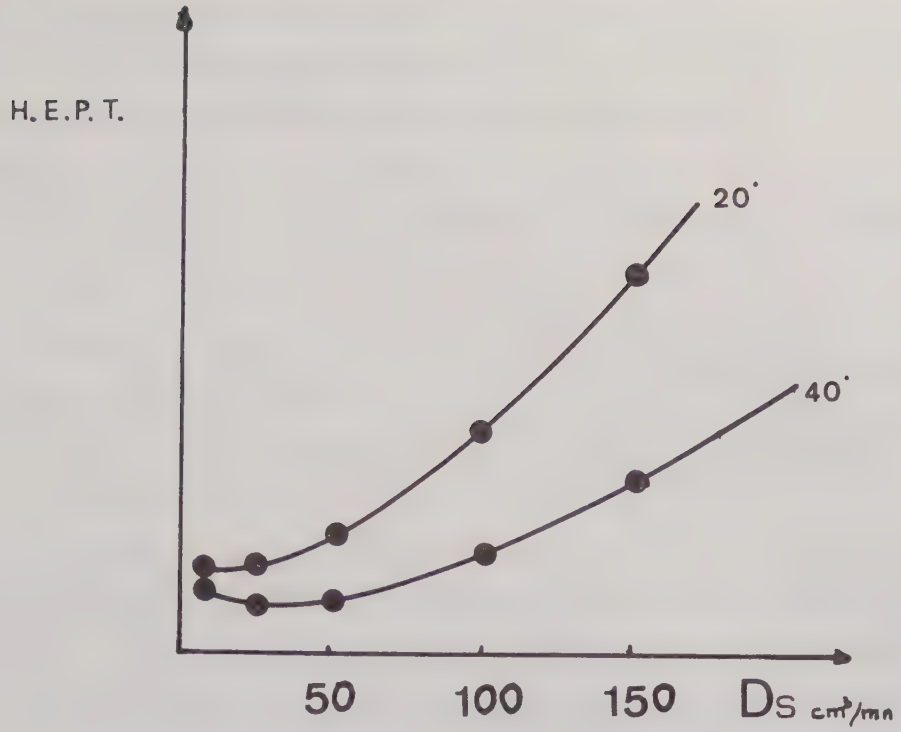


FIGURE 50

Courbes de van Deemter pour l'eau sur le polyester

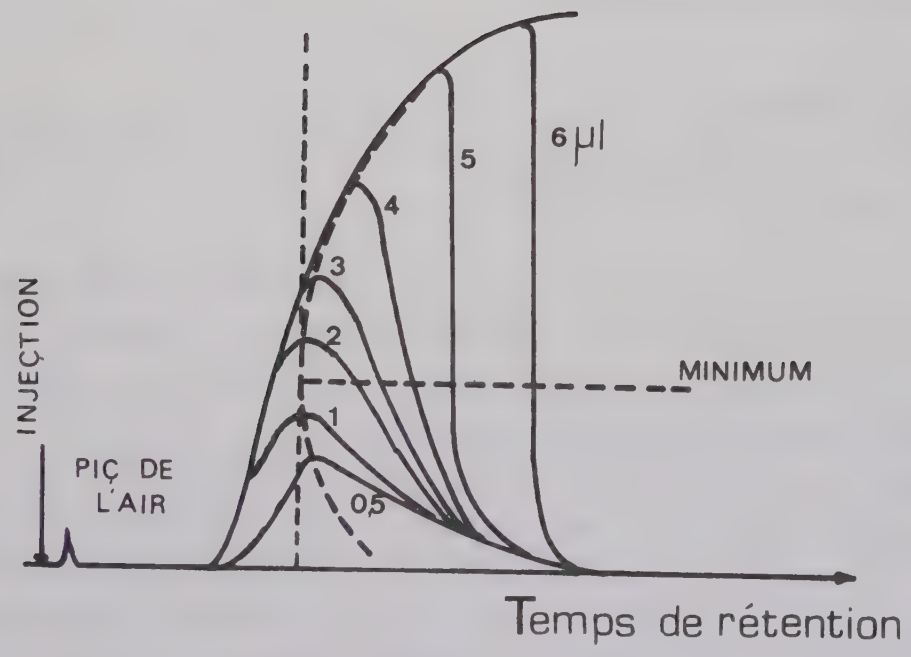


FIGURE 51

Evolution de la forme des pics suivant la quantité

D'autre part, la fraction molaire d'adsorbat dans la phase gazeuse sera maintenue faible de façon à se trouver le plus près possible de l'état d'équilibre et des conditions de chromatographie idéale. Cette dernière condition limitera l'usage de la chromatographie d'élution à l'étude du début de l'isotherme de sorption.

Ces différentes considérations, dans le cas de la sorption d'eau sur des fils de polytéréphtalate d'éthylène-glycol, nous ont conduit à choisir les conditions suivantes :

- les échantillons de fils seront découpés en éléments de 3 mm de longueur, lavés à l'eau déminéralisée pendant 24 heures, puis extrait au soxhlet pendant 6 heures à l'éther éthylique et 6 heures à l'alcool éthylique. Ils sont ensuite séchés à la température ambiante et toujours tassés dans les mêmes conditions dans la colonne.

- la colonne de 24 cm de longueur et de 6,35 mm de diamètre extérieur (tube de 1/4 de pouce) contiendra environ 2 grammes de fibres.

- le débit de gaz vecteur (hélium U) sera fixé à 50 cm^3/mn ; ce qui entraîne une perte de charge de l'ordre de 100 $g.cm^{-2}$ avec la colonne précédente maintenue à 20°C.

- l'eau, déminéralisée et dégazée sera introduite à l'aide d'une microseringue dans la chambre d'injection où elle sera vaporisée à une température de 120°C.

Dans ces conditions, on constate que la forme des pics chromatographiques subit une évolution en fonction de la quantité d'eau injectée (figure 51). Cette évolution est comparable à celle observée pour l'adsorption de méthane sur des billes de verre (98) ou l'adsorption de vapeur d'eau et de benzène sur du graphite (99). Lorsque la quantité d'eau injectée est augmentée, la hauteur du pic croît. Le temps de rétention varie. Il commence par décroître, passe par une valeur minimale (dans le cas présent pour une injection de 1,5 µl d'eau) puis croît à nouveau (figure 51).

Une telle évolution de la forme des pics indique (chapitre II.2) que l'isotherme de sorption d'eau sur des fils de polyester est de type II dans la classification de BRUNAUER.

Notons cependant que pour les très faibles quantités injectées, les trainées des pics ne coïncident pas totalement. Ce fait a déjà été observé lors de sorption d'eau sur des silices (100). Dans de tels cas, il est préférable de ne pas calculer une isotherme de sorption à partir d'un seul chromatogramme comme le préconisent certains auteurs, mais de faire correspondre, comme ici, un seul point de l'isotherme à chaque pic d'élution.

Toutefois, compte tenu des conditions restrictives que nous avons introduites, il est préférable de ne tracer, par cette technique, que le début des isothermes. De telles isothermes de sorption d'eau ont été tracées à différentes températures (figure 52). Il peut être constaté que pour des températures inférieures à celle de la transition vitreuse du polymère, les quantités sorbées diminuent fortement lorsque la température s'élève. Au-dessus de Tg, cette diminution devient faible ; si ce phénomène est du même type que celui observé pour le méthanol (chapitre V.4.b) il est cependant beaucoup moins marqué : la contribution de la dissolution de l'eau dans le polymère doit, même pour des températures supérieures à celle de la transition vitreuse, demeurer faible devant l'adsorption.

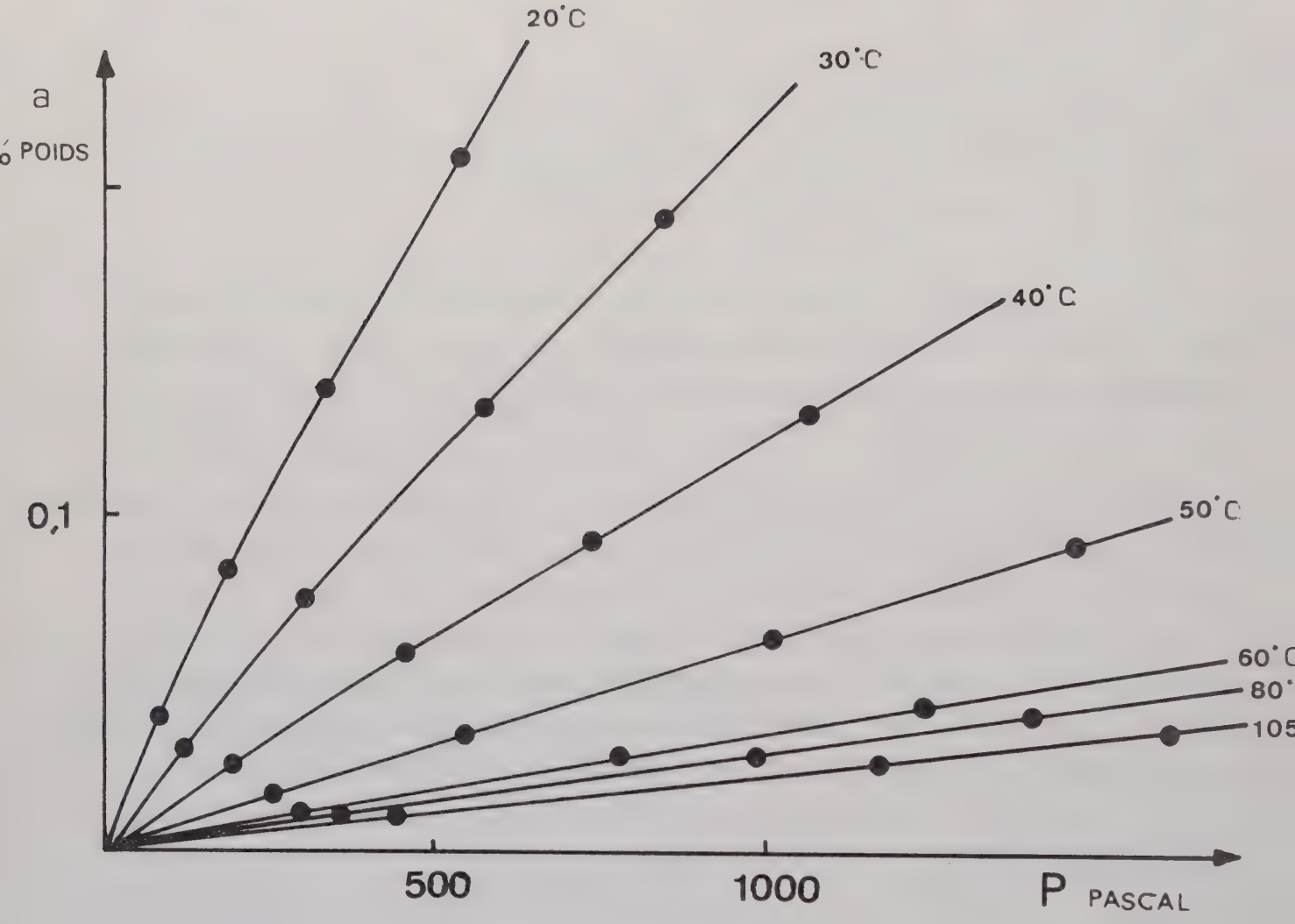


FIGURE 52

Début des isothermes de sorption d'eau sur les fils de polyester à différentes températures

V.3 - ISOTHERMES DE SORPTION D'EAU

V.3.1 - TRACE COMPLET DES ISOTHERMES

Compte tenu des incertitudes introduites pour de fortes pressions partielles par la chromatographie d'élution, nous opérerons par la technique chromatographique frontale décrite en II.2. Les conditions opératoires ont été choisies en tenant compte de ce que l'étude préalable faite en élution nous a suggéré : débit de gaz vecteur 50 cm^3/mn, éléments de fils de 3 mm, tassés régulièrement dans une colonne de 24 cm, tassement vérifié en s'assurant que les temps de rétention du pic de l'air restent constant (même volume envoyé dans la colonne), perte de charge lors du passage du gaz vecteur très faible et toujours sensiblement constante .

Avant toute étude, les colonnes sont désorbées par passage du gaz vecteur pur à une température supérieure à la température de mesure jusqu'à l'obtention d'une ligne de base parfaitement horizontale. Un ou deux cycles de sorption-désorption sont réalisés au préalable de façon à éviter la non-reproductibilité parfois observée lors des toutes premières mesures et à permettre de choisir une bonne sensibilité de l'amplificateur de détection.

L'isotherme de sorption de la vapeur d'eau sur le fil de polytéréphtalate d'éthylène-glycol à 20°C a été tracée à partir d'une série de chromatogrammes correspondant à différentes valeurs de P/Po. Une très bonne reproductibilité a été obtenue sauf pour les valeurs de P/Po supérieures à 0,95, c'est-à-dire dans la zone de condensation capillaire. L'isotherme ainsi obtenue a été comparée à celle déterminée à la même température et avec le même fil par une méthode gravimétrique statique au Centre Textile de Mulhouse. On constate qu'il y a avec l'isotherme obtenue par la méthode statique un écart de l'ordre de 2 % (figure 53). ROGINSKI et ses collaborateurs (42) signalent également les résultats légèrement différents donnés par les deux méthodes lorsque l'adsorbant solide présente des pores assez fins.

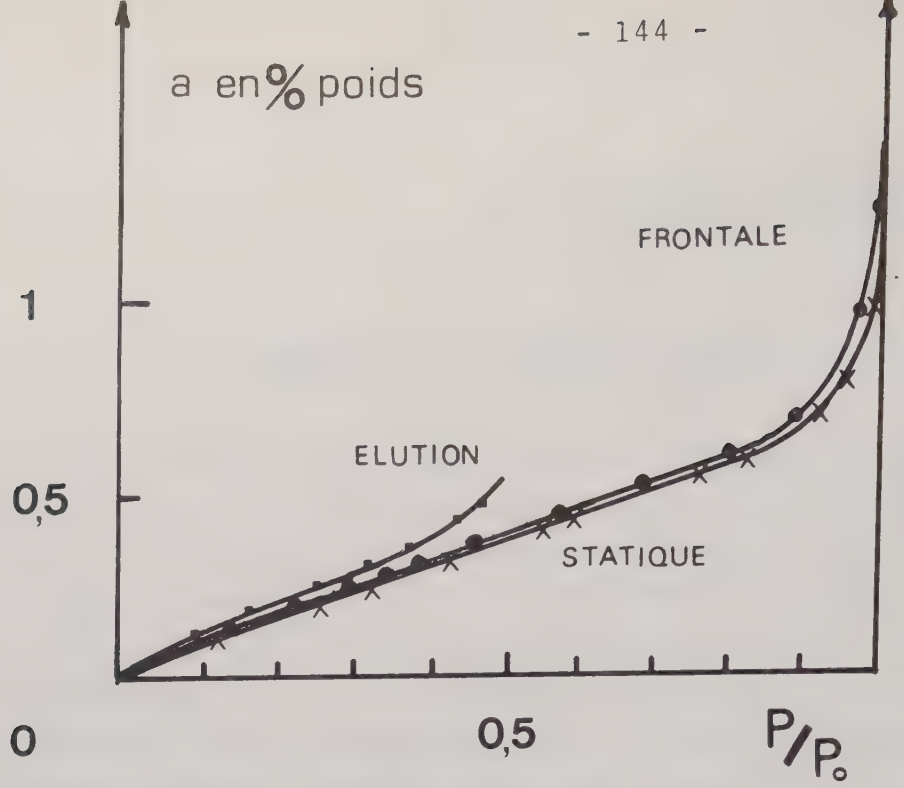


FIGURE 53

Comparaison des isothermes de sorption d'eau à 20°C sur les fils de polyester, tracées (●) par méthode chromatographique frontale
(▪) par méthode chromatographique d'élution
(X) par méthode statique gravimétrique

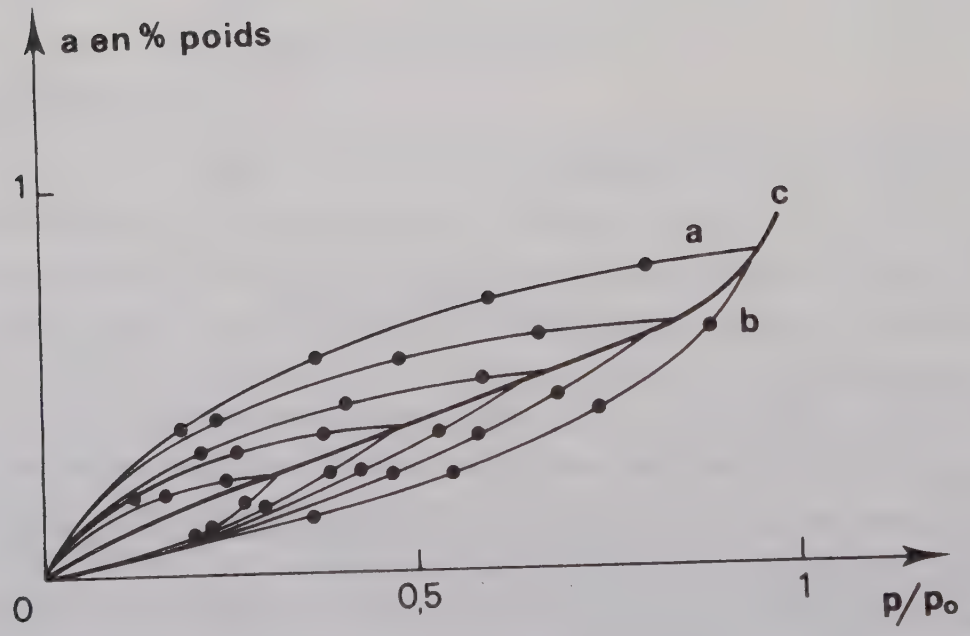


FIGURE 54

Isothermes de sorption d'eau sur les fils de polyester tracées par méthode chromatographique frontale :

(a) : à partir d'un seul chromatogramme en désorption
(b) : à partir d'une série de chromatogrammes

A titre de comparaison, nous avons porté sur le même graphique l'isotherme obtenue en analyse chromatographique par élution pour les valeurs de P/Po inférieures à 0,4 (41). La meilleure correspondance observée entre la méthode statique et la méthode dynamique lorsqu'on utilise l'analyse frontale dans laquelle, pour chaque pression partielle, on calcule la quantité d'eau effectivement retenue (palier de saturation), est liée au fait que les points de l'isotherme sont déterminés ici dans des conditions d'équilibre pratiquement réalisées. En analyse chromatographique par élution, l'état d'équilibre n'est pas atteint si le processus de diffusion de la vapeur d'eau dans la masse du polymère est très lent, notamment dans le cas où le débit du gaz vecteur est trop rapide.

Pour voir si l'état d'équilibre de sorption-désorption peut être considéré comme atteint à tout instant dans toute section droite de la colonne, ce qui constitue une des hypothèses d'idéalité formulées lors de l'établissement du bilan massique du processus chromatographique, il est intéressant d'envisager le tracé d'une isotherme à partir d'un seul chromatogramme. Si le chromatogramme considéré a été obtenu pour une pression partielle p (déviation h de la plume de l'enregistreur),on pourra calculer à partir de celui-ci les quantités d'eau retenues pour toute valeur de la pression partielle pi $<$ p (déviation hi $<$ h). Il suffit, pour cela, de remplacer dans les équations a = f (p) et a' = f'(p) donnant les quantités d'eau fixée en sorption ou en désorption,les valeurs S_{ads} et $S_{dés}$ par Si_{ads} et $Si_{dés}$ ainsi que la hauteur h par hi (figure 18). Les portions d'isothermes ainsi obtenues à partir d'un seul chromatogramme s'écartent fortement de l'isotherme tracée point par point à partir d'une série de chromatogrammes (figure 54). Les isothermes déterminées pour une même pression partielle à partir de la branche de sorption d'un chromatogramme (b) montrent des quantités d'eau retenue plus faibles que l'isotherme à l'équilibre (c), alors que les isothermes déterminées à partir de la branche de désorption (a) donnent des quantités d'eau retenue plus fortes. Ce fait a déjà été constaté par COTTEROT (101) et DANEYROLLE (44) pour la sorption d'acroléine sur différentes fibres textile . Il est attribué à une forte résistance au transfert de masse entre la phase mobile et la phase fixe, soit lorsque l'adsorbant est un solide microporeux

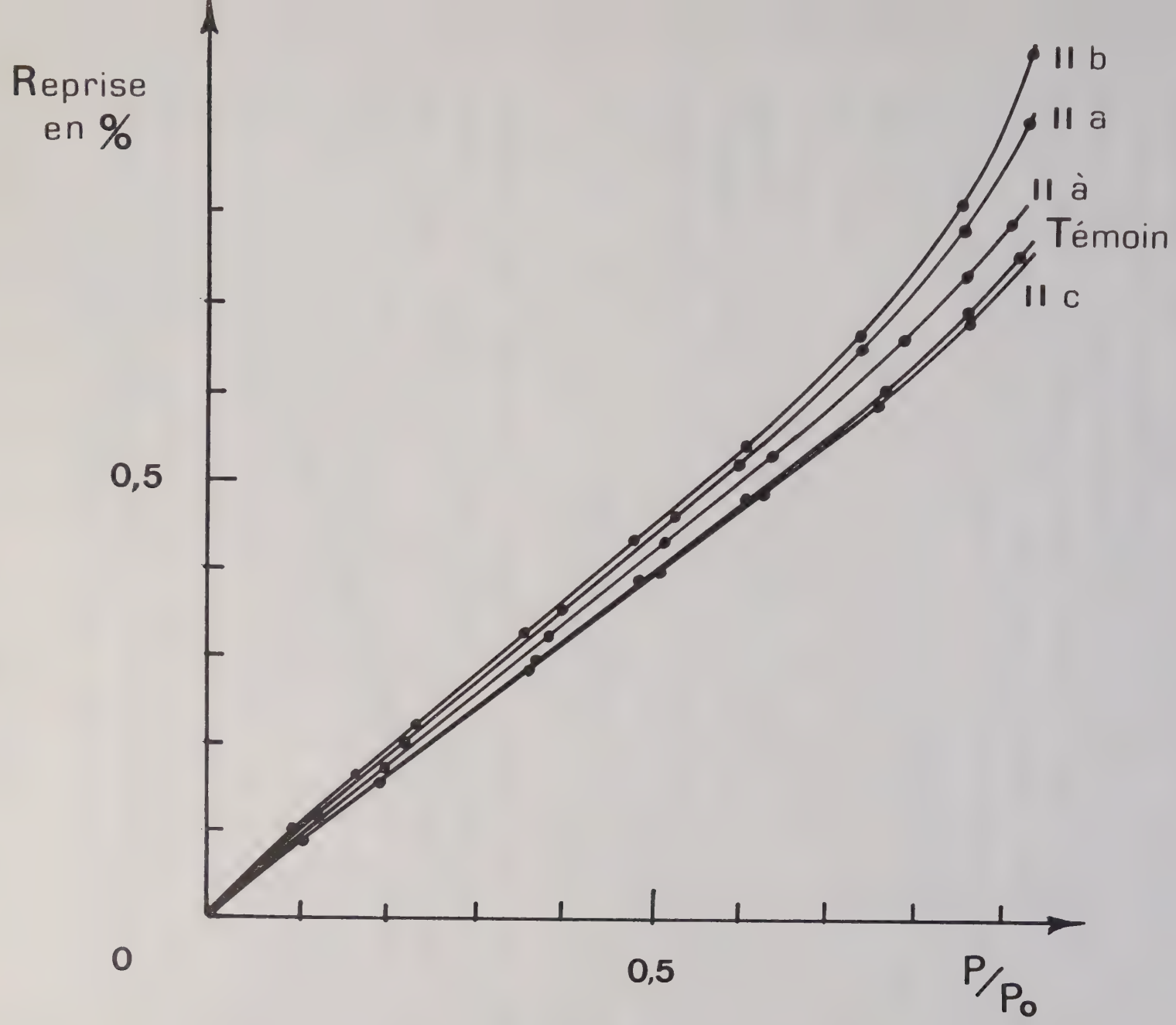


FIGURE **55**

soit, lorsqu'il y a absorption, c'est à dire dans les deux cas une cinétique de diffusion des molécules d'adsorbat très lente.

L'équilibre de sorption-désorption ne peut donc pas être considéré ici comme réalisé à tout instant dans toute section droite de la colonne et seul le tracé de l'isotherme à partir d'une série de chromatogrammes, où le palier de saturation est effectivement atteint, peut être considéré comme valable.

V.3.2 - COMPARAISON DES ISOTHERMES DE SORPTION D'EAU DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE FILS TEXTURES OU NON.

Les isothermes de sorption d'eau ont été tracées par la technique chromatographique frontale (figure 55). Si les quantités sorbées par les trois fils texturés ne présentent pas de différences très significatives pour des pressions relatives allant jusqu'à $P/P_o = 0,95$, il semble que des différences beaucoup plus importantes apparaissent pour les pressions partielles proches de la pression de vapeur saturante.

Nous avons pu confirmer ces différences de taux de reprise au voisinage de la pression de vapeur saturante, par des mesures gravimétriques effectuées au Centre de Recherche Textile de Mulhouse, avec des temps de contact fil-vapeur d'eau extrèment longs (de l'ordre de 2 mois). Il a été ainsi vérifié que les fils texturés sorbent effectivement des quantités d'eau plus importantes que le fil témoin et ce, à des pressions partielles d'eau supérieures à $P/P_o = 0,97$. Une telle sorption due à la condensation capillaire doit certainement se produire dans la macroporosité créée par les espaces intermonofilaments très nombreux lorsque le fil a pris un aspect "frisé" grâce au traitement de texturation.

Notons toutefois, qu'il semble que les échantillons IIa et surtout IIb ont une reprise d'eau supérieure à celle de l'échantillon IIc. Ce phénomène vérifié pour toute l'isotherme est certainement à relier avec la très forte cristallinité de l'échantillon IIc.

V.3.3 - ETUDE DE L'ISOTHERME DE SORPTION D'EAU SUR LE FIL TEMOIN

La surface spécifique des fils de polyester mesurée par adsorption de krypton marqué étant très faible (0,3 m^2/g) et l'eau gonflant en partie le polymère, il était délicat d'appliquer une quelconque équation pour représenter l'isotherme de sorption d'eau. Nous avons cependant essayé les différents modèles classiques équations B.E.T. (102), FREUNDLICH (103, 104, 44), TEMKIN et KAGANER (101,44). Curieusement, deux types d'équation : celle de B.E.T. et celle de FREUNDLICH semblent convenir, l'une correspondant à de la physisorption sur une surface homogène ne présentant pas de sites préférentiels, l'autre à de l'adsorption sur une surface hétérogène présentant une distribution exponentielle de l'énergie.

Transformée B.E.T.

Nous avons porté $\frac{P}{V(P_o-P)}$ en fonction de P/P_o, une partie pratiquement linéaire a été trouvée entre $P/P_o = 0,05$ et $P/P_o = 0,3$.

De la pente $\frac{C-1}{V_m C}$ et de l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$, nous déduisons :

V_m : volume adsorbé en couche unimoléculaire : 2,2 µ l/g correspondant à une adsorption à P/P_o voisin de 0,3

C : constante B.E.T. = 2,5

rappelons que $C = e^{\frac{E_L-E_S}{RT}}$

E_L : chaleur de liquéfaction

E_S : chaleur d'adsorption de l'adsorbat dans la première couche.

La surface spécifique équivalente à l'eau, calculée pour la couche unimoléculaire a été trouvée égale à 20 m^2/g. Il faut noter toutefois que pour ce calcul, nous avons admis que la molécule d'eau avait une surface de 10,5 $Å^2$, ce qui n'est pas évident à l'état adsorbé (beaucoup d'auteurs admettent dans ce cas des surfaces allant de 8 à 15 $Å^2$).

Transformée de FREUNDLICH

Lorsque le volume adsorbé V est lié à la pression partielle d'adsorbat par une relation du type :

$$V = C\ P^{I/n} \qquad \text{avec} \quad C = \text{Cste et } n > 1$$

il peut être établi (103, 104) que le type d'isotherme traduit un phénomène d'adsorption sur une surface présentant une distribution exponentielle de l'énergie.

Nous avons porté Log V en fonction de Log P et effectivement constaté une portion linéaire pour des valeurs de P/P_o allant de 0,1 à 0,7.

DISCUSSION

Différentes études critiques de l'application de l'équation de B.E.T. ont pu montrer que la transformée pouvait être linéaire pour des isothermes ne mettant pas seulement en jeu de l'adsorption par physisorption. Signalons, de plus, que selon GREGG et SING (103) une transformée de B.E.T. même linéaire, a peu de signification lorsque l'isotherme de type II selon la classification B.E.T., est peu sigmoïde, c'est-à-dire lorsque la constante C déterminée par la transformée est bien inférieure à 50.

Compte tenu de ces remarques, il est vraisemblable que l'équation de FREUNDLICH représente mieux le type de sorption de l'eau sur la fibre de polyester, une distribution exponentielle de l'énergie permettant mieux d'expliquer les fortes interactions constatées en chromatographie d'élution pour les très faibles quantités d'eau injectées.

Toutefois, il est certain que seule une étude directe des chaleurs de sorption par couplage gravimétrie-microcalorimétrie (chapitre VII) permettra de préciser avec certitude le type de sorption et l'énergie mise en jeu.

V .3.4 - NATURE DE L'EAU SORBEE

a) Evaluation théorique des quantités d'eau liée et d'eau libre présentes sur le fil (théorie d'HAILWOOD et HORROBIN)

Nous avons appliqué la théorie d'HAILWOOD et HORROBIN (105) à l'isotherme de sorption de l'eau. Cette théorie, déjà utilisée par J. CHABERT (106) et VIALLIER (107) à la sorption d'eau sur des polymères fibreux, conduit suivant les auteurs, à une bonne représentation du phénomène de sorption.

Les hypothèses avancées peuvent se résumer ainsi :

- formation d'une solution solide d'eau dans le polymère
- fixation de l'eau sous forme d'hydrate, en équilibre avec le reste de l'eau retenue sur la fibre, cette fixation se faisant grâce aux groupes sorbants actifs présents le long de la chaîne macromoléculaire.

En supposant que l'ensemble des constituants (eau libre, hydrate, fraction de polymère accessible à l'eau en vapeur saturante) forme une solution suffisamment idéale pour pouvoir remplacer les activités par les concentrations; en supposant cette solution solide homogène en équilibre avec la phase vapeur, HAILWOOD et HORROBIN ont abouti à la relation :

$$\frac{Mr}{1800} = \frac{\alpha h}{1-\alpha h} + \frac{h\,\alpha\beta}{1-\alpha\beta h} \qquad \text{(relation 43)}$$

M : masse de polymère capable de fixer une molécule d'eau sous forme d'hydrate

α : constante de l'équilibre : eau vapeur $\rightleftharpoons$ eau libre

β : constante de l'équilibre : hydrate $\rightleftharpoons$ fraction de polymère accessible + eau libre

h : pourcentage d'humidité relative ($h = 100.P/P_o$)

r : quantité d'eau retenue par 100 grammes de fibres.

Cette équation, valable uniquement lorsque nous n'avons qu'un seul hydrate, peut se mettre mathématiquement sous la forme :

$$A + B.h - C.h^2 = \frac{h}{r} \qquad \text{(relation 44)}$$

Les coefficients A, B, C sont déterminés à partir de trois points de l'isotherme expérimentale. Une fois reportés dans l'équation précédente, l'expression représente alors l'équation théorique de l'isotherme.

Les valeurs suivantes ont été obtenues :

$$A = \frac{M}{1800\ (1+\beta)\,\alpha} = 124,5 \qquad B = \frac{M(\beta-1)}{1800\ (1+\beta)} = 0,63$$

$$C = \frac{\alpha\beta\ M}{1800\ (1+\beta)} = 0,0055$$

L'isotherme théorique a donc pour formule :

$$124,5 + 0,63\ h - 0,0055\ h^2 = \frac{h}{r}$$

Il a pu être ainsi constaté (figure 56) que la concordance entre l'isotherme théorique et l'isotherme expérimentale est parfaite pour des pressions partielles relatives allant jusqu'à $P/P_o=0,8$; au-delà, les quantités d'eau données par les mesures expérimentales s'avèrent plus fortes, notamment entre $P/P_o=0,95$ et $P/P_o=1$. On peut attribuer cette différence à l'apparition d'une nouvelle sorte d'eau libre : celle due à la condensation capillaire dans les espaces intrafilaments, inévitable en présence d'une vapeur pratiquement saturée.

Dans le domaine où la concordance entre les données expérimentales et les données théoriques est bonne, l'équation d'HAILWOOD et HORROBIN permet de calculer séparément les quantités d'eau libre r_1 et d'eau liée r_2 absorbées par la fibre et dont la somme est évidemment égale à la reprise totale en eau r. Nous avons :

$$r_1 = \frac{\alpha h}{1-\alpha h} \cdot \frac{1800}{M} \qquad r_2 = \frac{\alpha\beta h}{1+\alpha\beta h} \cdot \frac{1800}{M} \qquad \text{(relation 45)}$$

Les constantes thermodynamiques $\alpha\beta$ et M (masse de polymère capables de fixer une molécule sous forme de monohydrate) ont été trouvées égales à :

$$\alpha = 4,71.10^{-3} \qquad \beta = 2,196 \qquad M = 3400$$

Les quantités d'eau libre et d'eau liée obtenues par les formules précédentes sont indiquées dans la figure 57.

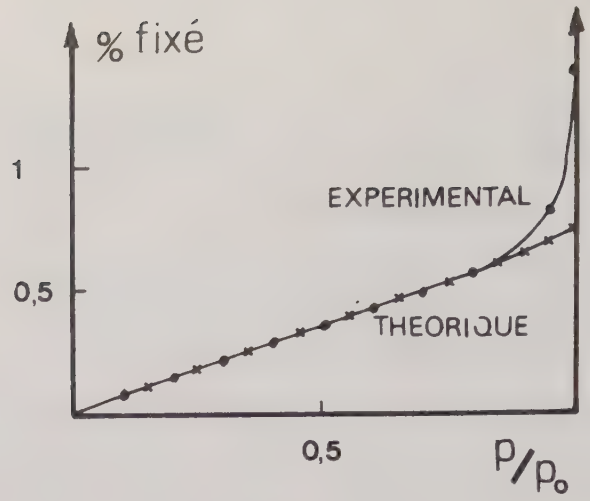


FIGURE 56

Sorption d'eau à 20°C sur les fils de polyester
(•) isotherme expérimentale
(X) isotherme théorique calculée en utilisant l'équation d'HAILWOOD et HORROBIN

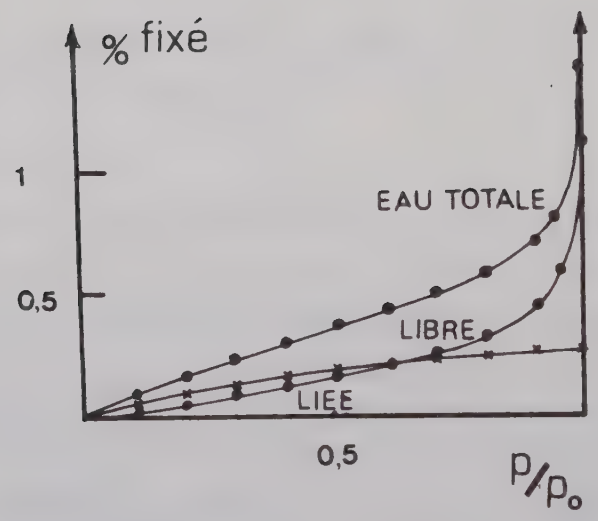


FIGURE 57

Quantités respectives d'eau libre et d'eau liée contribuant à 20°C à la sorption

CALCUL DE L'ACCESSIBILITE

Si chaque motif de répétition du polymère était capable de fixer une molécule d'eau pour donner un monohydrate suivant la théorie d'HAILWOOD et HORROBIN, la valeur trouvée pour M aurait dû être de 192 ; l'écart entre ces deux résultats indique l'accessibilité de l'eau.

$$\% \text{ accessibilité} : \frac{192 \times 100}{3400} = 5,6$$

ce qui signifie que 5,6 % des motifs répétitifs participent à la sorption d'eau.

Il est possible, dans ces conditions, de calculer l'épaisseur moyenne e de la couche de polymère rendue, à cette température, accessible à l'eau. Le rayon R du fil mesuré au micromètre oculaire étant de 11,5 μ nous aurons :

$$\frac{\pi R^2 - \pi (R-e)^2}{\pi R^2} = \frac{5,6}{100} \quad \text{soit} \quad e = 0,32 \mu$$

b) AUTRE EVALUATION DES QUANTITES D' "EAU LIBRE" ET D' "EAU LIEE" PRESENTES SUR LES FILS (MESURES EN HYPERFREQUENCES).

Alors que notre système chromatographique permet de détecter en sorption l'eau qui quitte la phase gazeuse pour se fixer sur les fils ou en désorption l'eau quittant les fils pour être entraînée par le gaz vecteur, la technique des mesures électriques en hyperfréquence permet de suivre directement la sorption ou la désorption d'eau sur les fils. En effet, aux fréquences où nous avons travaillé (10^{10} hertz), l'absorption par l'eau d'énergie électromagnétique étant très forte, cette technique permet non seulement de mesurer aisément la constante diélectrique du système eau + fils, mais aussi d'accéder à la détermination, pour chaque reprise totale en eau, de la proportion d' "eau libre" et d' "eau liée" présentes sur le fil.

On trouvera en annexe (Annexe n° 3) le principe, l'appareillage ainsi que l'exploitation des résultats fournis par cette technique. Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

- les proportions d' "eau libre" et d' "eau liée" trouvées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment par application de la théorie d'HAILWOOD et HORROBIN.

- lors d'une sorption rapide d'eau, un état provisoire de non équilibre a pu être constaté ; il se caractérise au début de la sorption par un rejet d'une partie de l'eau préalablement sorbée sur le polymère. Compte tenu de cette anomalie, nous avons jugé préférable d'effectuer en désorption l'étude chromatographique de la diffusion de l'eau.

CHAPITRE VI

ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE DE LA DIFFUSION DE L'EAU

VI.1 - RECHERCHE D'UN MODELE DIFFUSIONNEL

Conformément aux techniques et méthodes décrites au chapitre II.3, la diffusion de la vapeur d'eau dans des éléments de fils de polytéréphtalate d'éthylène-glycol a été suivie par la méthode chromatographique d'analyse frontale par exploitation des chromatogrammes en désorption (figure 58).

Le polymère en fils a d'abord été saturé en vapeur d'eau à une pression partielle donnée jusqu'à l'obtention d'un palier d'équilibre correspondant à une concentration C_s en diffusant. Puis au temps t_o, le courant gaz vecteur + vapeur d'eau est remplacé par un courant d'hélium pur.

Différents modèles de diffusion peuvent être envisagés :

1er modèle :

La colonne de chromatographie peut être considérée comme un solide au travers duquel l'eau diffuse. Il s'agira alors d'étudier la diffusion dans un cylindre perméable à ses deux extrémités et rempli d'un "lit homogène".

2ème modèle :

L'ensemble des fils contenus dans la colonne peut être considéré comme autant de fils cylindriques de longueur infinie. La répartition de l'eau est supposée uniforme dans ces cylindres en début et fin de désorption, la diffusion est radiale.

Ces deux modèles utilisés notamment par HILL (108), OLOPSSON (109) et Mc GREGOR (110) nous ont paru difficilement utilisables dans notre cas. Le polymère présentant une faible accessibilité à l'eau, il est en effet difficile d'admettre une répartition homogène de l'eau dans le fil ou dans la colonne.

3ème modèle :

La partie du fil accessible à l'eau peut être considérée comme une fine couche superficielle d'épaisseur e constante.

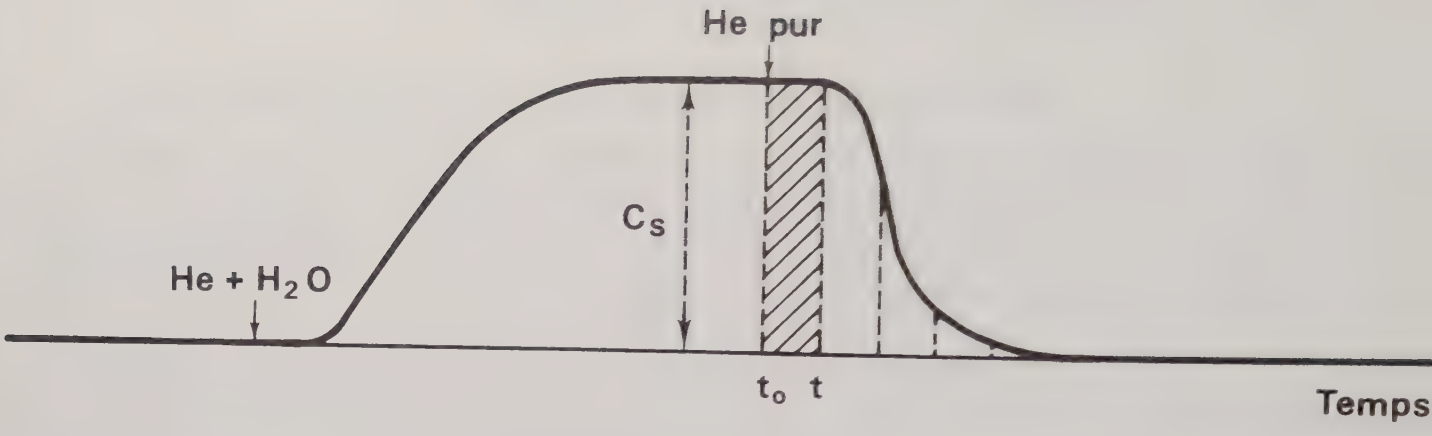


FIGURE **58**

Chromatogramme de sorption de vapeur d'eau sur les fils de polyester

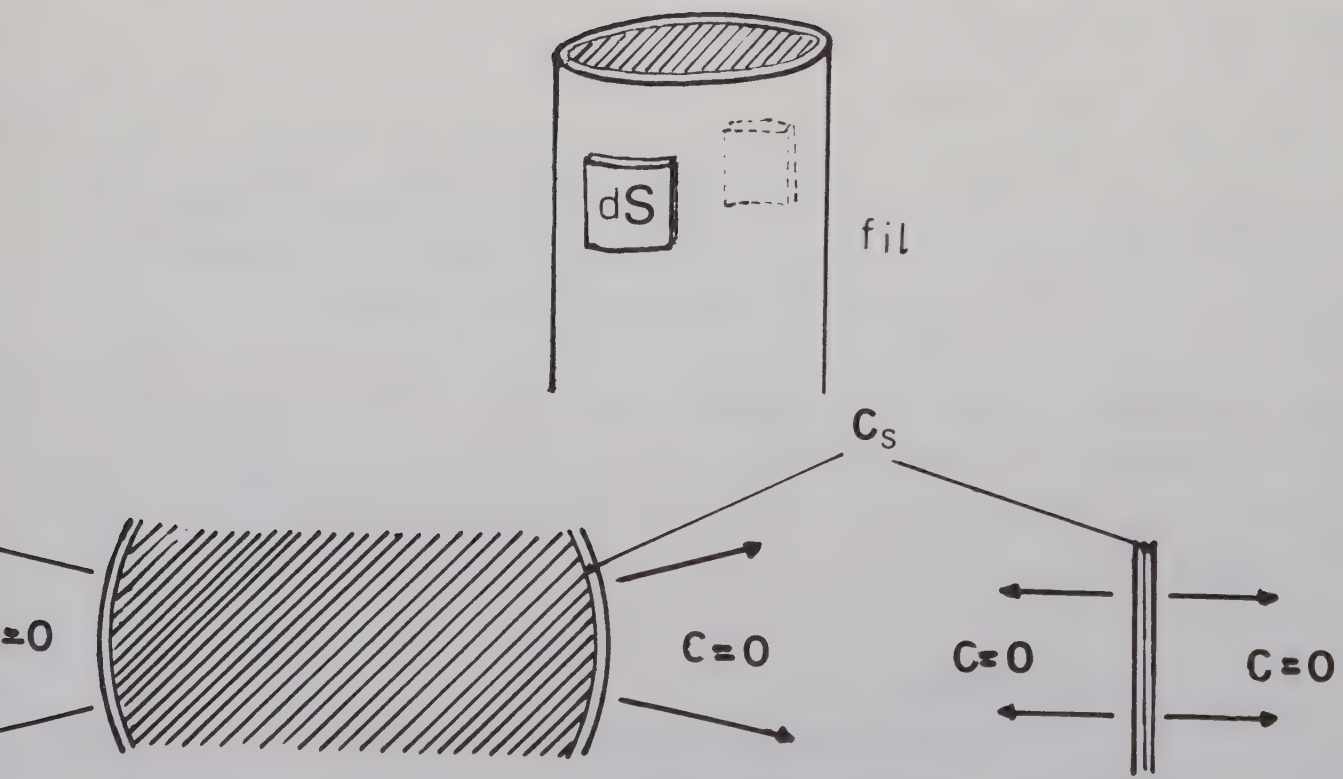


FIGURE **59**

L'eau est supposée initialement répartie uniformément dans cette couche. Nous admettons de plus comme acceptable la valeur de $\underline{e} = 0,32\mu$ trouvée lors du calcul de l'accessibilité (théorie d'HAILWOOD et HORROBIN).
Le début de la désorption se caractérisant par l'obtention d'une concentration d'eau nulle au voisinage de la surface des fils, le débit de gaz vecteur doit être suffisamment rapide. Une étude préalable (111) nous a conduit à choisir un débit d'hélium de 300 cm^3/mn.

Nous admettons au cours de la désorption la diffusion de l'eau suivant une direction radiale. Toutefois l'épaisseur de pénétration $\underline{e}$ est suffisamment faible devant le rayon du fil pour assimiler les éléments de surface dS à des portions de plan délimitant des demi-films d'épaisseur $\underline{e}$ (figure 59). Il n'a pas encore été trouvé de solution mathématique simple à l'étude de la diffusion par un demi-mur, mais pris deux à deux des demi-films symétriques par rapport à l'axe du fil peuvent être étudiés par le modèle de calcul proposé au chapitre II.3.2 (diffusion à partir d'un film de polymère d'épaisseur 2e uniformément saturé en eau).
Le schéma de notre modèle est présenté sur la figure 59.

Le calcul aux temps courts et aux temps longs suivant ce modèle très schématique ne pourra fournir que des valeurs apparentes du coefficient de diffusion. Toutefois, même si les valeurs numériques n'ont pas grande signification une telle étude garde son intérêt d'une part dans un but comparatif et d'autre part en vue du calcul de l'énergie d'activation dont la grandeur est indépendante du modèle choisi.

DETERMINATION DE M_∞ ET DE Mt :

La quantité M_∞ de vapeur d'eau sorbée à l'équilibre sera proportionnelle à l'aire S_∞ limitée par la courbe de désorption et la ligne de base à partir du temps t_o. La quantité Mt d'eau ayant diffusé au bout d'un temps t sera proportionnelle à l'aire hachurée S_t sur le chromatogramme (figure 58).
Les chromatogrammes possédant une longue trainée (très lente fin de désorption), nous avons dépouillé nos résultats grâce à un programme de calcul mis au point au C.R.S.I.T. permettant d'évaluer

d'une façon systématique le retour à la ligne de base. De plus les valeurs que nous donnons sont des valeurs moyennes obtenues avec une vingtaine de chromatogrammes pour chaque fil et chaque température.

VI.2 - ETUDE DU PREMIER STADE DE LA DESORPTION (exploitation aux temps courts).

La courbe de variation de $Mt/M_\infty = S_t/S_\infty$ a été tracée en fonction de $\sqrt{t}$, pour différentes concentrations de vapeur d'eau sur les fibres (équilibre de sorption établi à des pressions relatives P/P_o différentes). L'expérience effectuée à 30°C sur le fil témoin, montre que toutes les courbes obtenues présentant des parties linéaires pour des valeurs de Mt/M_∞ allant jusqu'à 0,6 (figure 60).

D'autre part, pour des équilibres de sorption obtenus à des pressions relatives supérieures à 0,2, les courbes obtenues sont pratiquement confondues, ce qui signifie que le coefficient de diffusion apparent moyen est indépendant de la concentration d'eau dans le fil pour les concentrations supérieures à 0,15 % (concentration maximale d'eau sorbée à une pression relative $P/P_o = 0,2$).

Rappelons qu'à des débits aussi importants que celui imposé par l'étude de la cinétique de désorption, l'équilibre de sorption n'est pas toujours atteint. Toutefois, dans la mesure où D est indépendant de la concentration d'eau fixée initialement, les résultats obtenus ne seront pas modifiés.

Les coefficients de diffusion apparents D correspondant à la demi-désorption ont été calculés à quatre températures 10, 20, 30 et 40°C), à partir de la relation 29, pour des équilibres établis à des pressions relatives P/P_o égales à 0,5.

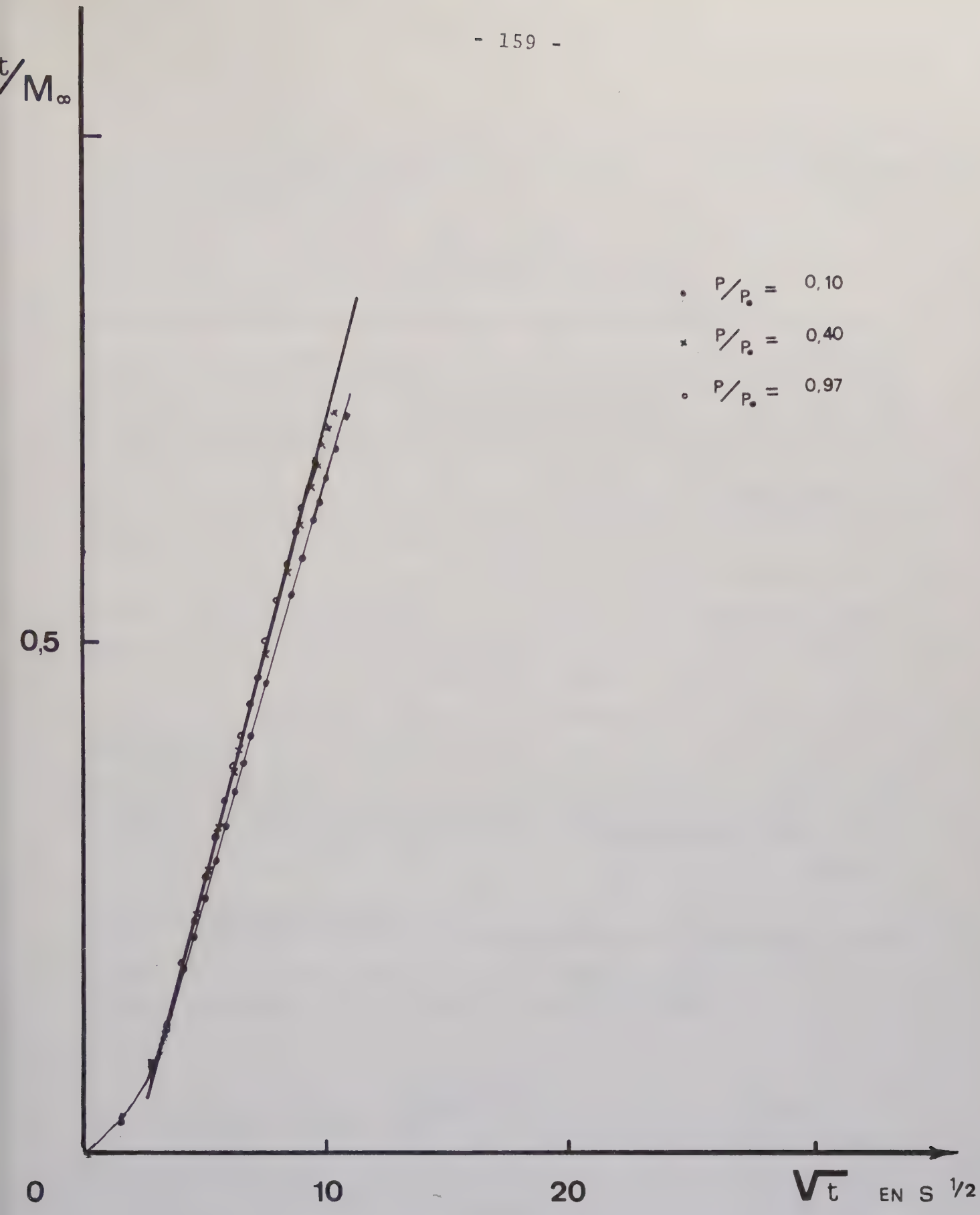


FIGURE 60

Courbes de variation de Mt / M_∞, en fonction de $\sqrt{t}$ à 20°C pour différentes concentrations d'eau sur les fils (équilibre de sorption établi à des pressions relatives de vapeur d'eau P/P_o variables)

Ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU XVIII

T°C	10	20	30	40
D en $cm^2.s^{-1}$	$0,95.10^{-12}$	$1,8.10^{-12}$	$3,3.10^{-12}$	$5,8.10^{-12}$

En appliquant la relation 33 :

$$D = Do \quad exp. \quad \frac{-Ed}{RT}$$

nous avons calculé l'énergie d'activation :

$$Ed = 10,5 \pm 0,5 \text{ kcal.}$$

VI.3 - ETUDE DES DERNIERS STADES DE LA DESORPTION (exploitation aux "temps longs".

Pour étudier la fin du phénomène de désorption, nous avons utilisé la relation 30.

$$\frac{d \log \left(\frac{M\infty - Mt}{M\infty}\right)}{dt} = \frac{-\pi^2 D}{2,3L^2} \qquad \text{avec } L^2 = 4e^2$$

Les courbes de variation de $\log \frac{(M\infty - Mt)}{M\infty}$ ou plus simplement de $\log (S_\infty - St)$ en fonction de t ont été tracées à différentes valeurs de pressions partielles P/P_o, ces pressions étant celles utilisées au cours de la sorption. Le débit de gaz vecteur utilisé est toujours de 300 cm^3/m_n et la colonne contenant les éléments de fils est maintenue à 30°C.

Compte tenu du fait que l'équation 30 n'est valable que pour les temps suffisamment longs pour que l'on puisse remplacer la série de BERRER (relation 26) par sa valeur de convergence, la première partie linéaire (partie pointillée de la courbe de la figure 61) n'a pas de signification particulière. Cette partie pourrait correspondre au début de la courbe 60.

Nous mettons donc en évidence l'existence d'une partie linéaire exploitable pour les valeurs de $P/P_o < 0,2$ et de deux parties pour les valeurs supérieures à 0,2.

VI.3.1 - ETUDE DE LA PREMIERE PARTIE (diffusion "Fickienne")

Le coefficient de diffusion apparent D de la vapeur d'eau a été calculé à partir de la pente a de la première partie linéaire de la courbe de variation de $\log(S_\infty - St)$ en fonction de t.

Bien que l'on ait constaté que la pente a était indépendante de la concentration, c'est-à-dire de la pression partielle utilisée lors de la sorption (figure 60), il est préférable de calculer D à partir des courbes obtenues à des pressions relatives inférieures à $P/P_o = 0,2$, car, en l'absence du dernier stade de désorption, la relation 30 s'applique parfaitement.

Le tableau XXI suivant donne les valeurs de D à différentes températures pour des équilibres de sorption établis à $P/P_o = 0,15$. (Ces valeurs ont été calculées à partir de la relation 31).

TABLEAU XXI

Température en °C	10	20	30	40
D en $cm^2.s^{-1}$	$1,2.10^{-12}$	$2,4.10^{-12}$	$4.4.10^{-12}$	$8,4.10^{-12}$

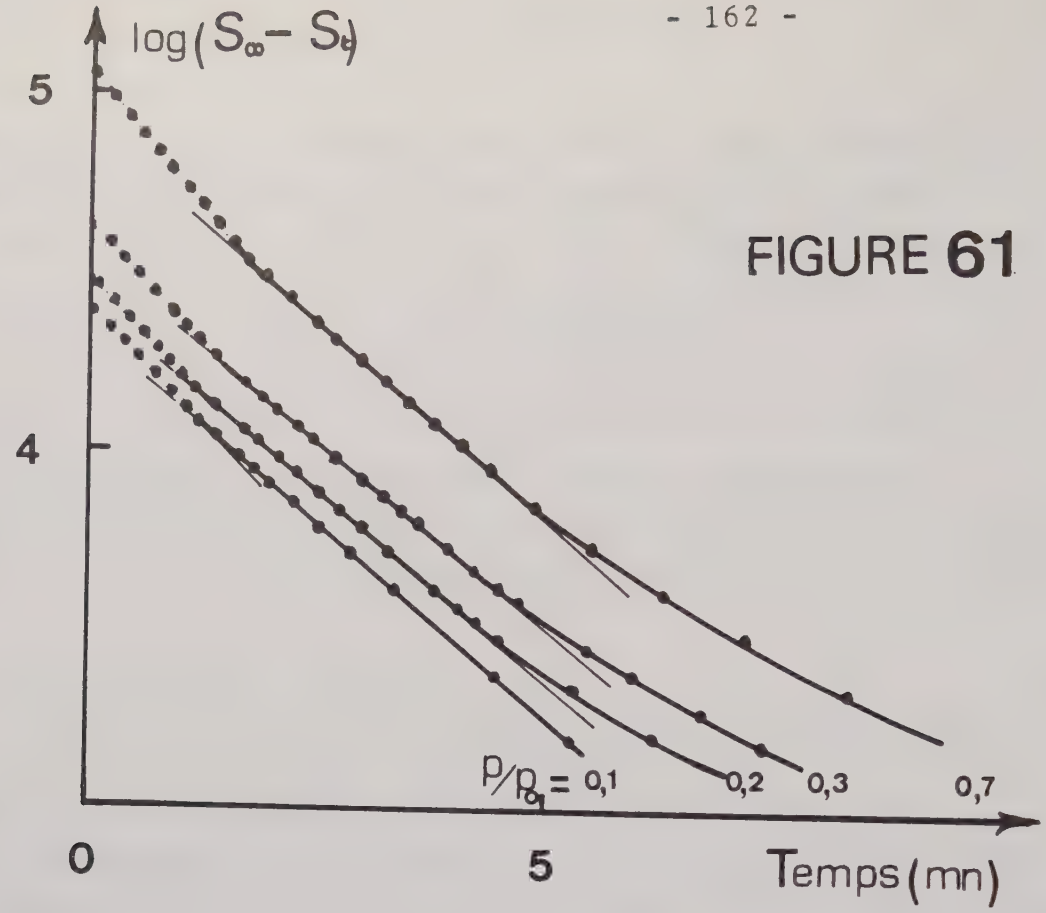


FIGURE 61

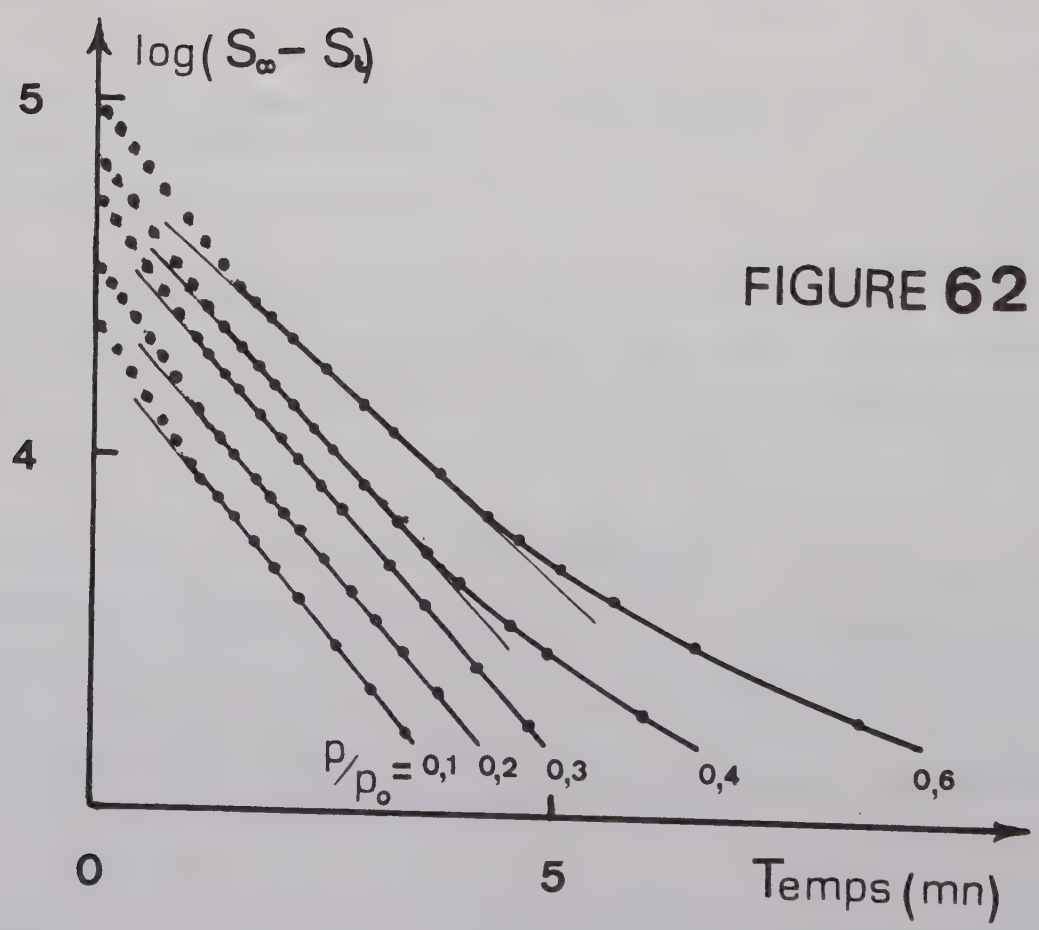


FIGURE 62

Ces résultats conduisent, par application de la relation 33 à une énergie d'activation de 11 ± 0,8 k.cal.

Ainsi, tant que le polymère n'a pas été saturé avec une pression de vapeur importante, les deux exploitations possibles de l'équation de FICK à notre modèle conduisent à des coefficients de diffusion apparents et à des énergies d'activation très proches.

- *Energie d'activation calculée aux "temps courts" : 10,5 ± 0,5 k.cal*
- *Energie d'activation calculée aux "temps longs" : 11 ± 0,8 k.cal*

Dans les mêmes conditions, les approximations que nous avons introduites lors de la définition de notre modèle se trouvent ainsi justifiées.

VI.3.2 - ETUDE DE LA DERNIERE PARTIE (diffusion "non Fickienne").

La dernière partie des courbes représentant log (S_∞-St) en fonction de t correspond à un départ d'eau se faisant à une vitesse plus faible. Cette dernière phase dans le processus de désorption n'apparaît à 30°C qu'à partir d'une sorption effectuée avec une pression partielle d'eau supérieure à $P/P_o = 0,2$. Cette dernière partie de courbe n'est pas linéaire, notre modèle ne convient donc plus pour expliquer ce phénomène. On a tenté d'interpréter ce fait en considérant que lorsque le taux d'humidité est suffisant, la matrice du polymère se déforme en permettant la diffusion lente de certaines molécules d'eau vers des régions inaccessibles jusqu'alors. Cette déformation se manifestant certainement par une plastification et un gonflement du polymère, il est vraisemblable qu'une augmentation de la cristallinité du fil limite ce gonflement et ainsi augmente le seuil d'eau nécessaire pour déformer la matrice du polymère.

Il nous a semblé intéressant de vérifier en partie cette hypothèse en étudiant la cinétique de diffusion de l'eau sur des fils dont le taux de cristallinité a été augmenté par traitement thermique sous hélium.

Si nous avons bien retrouvé (figure 62) les deux stades de départ d'eau décrits précédemment, il s'est avéré, par exemple, que pour le fil possédant un taux de cristallinité égal à 52 %, la deuxième partie correspondant au phénomène de diffusion très lente, n'apparaît que pour une pression relative d'eau supérieure à 0,3. Pour le fil témoin à 38 % de taux de cristallinité, dès P/P_o=0,15, ce deuxième stade était observé.

En ce qui concerne les fils texturés, les courbes cinétiques de diffusion de la vapeur d'eau sur les différents fils texturés ont été tracées à quatre températures voisines de l'ambiant 10, 20, 30, et 40°C et à trois pressions relatives de vapeur d'eau 0,2 0,5 et 0,8 (112).

L'étude comparative a consisté à déceler l'apparition du phénomène lent de diffusion (dernier stade) pour chaque échantillon.

Les résultats obtenus, confirmant ce qui a été vu précédemment, peuvent se résumer comme suit :

a) Pour un même échantillon, le phénomène de diffusion lent apparait à une pression partielle relative d'autant plus faible que la température est élevée. Ainsi, pour le fil II a texturé, le dernier stade n'est pas encore décelé à 10°C pour P/P_o = 0,8 alors qu'il l'est à 20°C pour P/P_o = 0,5 et à 40°C pour P/P_o = 0,2.

b) Pour des échantillons différents et à une même température, le phénomène de diffusion lente nécessite pour apparaître une pression partielle d'eau d'autant plus élevée que la cristallinité du fil est plus forte. Ainsi, dans nos conditions expérimentales et à 20°C, ce dernier stade de diffusion est déjà apparu à P/P_o = 0,5 pour l'échantillon témoin (38 % de cristallinité) alors qu'il n'est pas décelable à P/P_o = 0,8 pour l'échantillon II c très cristallisé (54 %).

VI.3.3 - DISCUSSION DE NOS RESULTATS DE MESURE

Bien que le modèle que nous avons choisi soit très schématique et ne tienne pas compte des "chemins préférentiels" de diffusion qu'entraine inévitablement un polymère polyphasé, les résultats numériques sont cohérents tant que la matrice du polymère n'est pas déformée par une trop grande quantité d'eau sorbée.

Après déformation, certaines molécules d'eau (quelques pourcents de l'eau totale sorbée) sont capables de diffuser plus profondément dans le polymère.

Pour chaque échantillon, il est possible de définir à la sorption un seuil de vapeur d'eau nécessaire à créer ce gonflement. Ce seuil est d'autant plus élevé que la température est faible et que le taux de cristallinité du polymère est élevé.

L'étude calorimétrique de l'interaction du polyester avec la vapeur d'eau doit permettre de vérifier cette affirmation.

CHAPITRE VII

ETUDE CALORIMETRIQUE DE L'INTERACTION DU POLYESTER AVEC L'EAU

INTRODUCTION

Très peu de mesures microcalorimétriques ont été effectuées sur des fibres textiles pour définir le profil énergétique de sorption d'une vapeur. La plupart des études connues ont porté sur la détermination des chaleurs de mouillage (113) et sur la détermination des chaleurs isostériques par application de la formule de CLAUSIUS-CLAPEYRON aux isothermes de sorption de la vapeur à différentes températures.

VII.1 - TECHNIQUE ET METHODE

L'appareillage (figure 63) a été monté au laboratoire de Génie Chimique et de Chimie Appliquée de Lyon. Il consiste en un couplage gravimétrie-calorimétrie d'un microcalorimètre différentiel RICHARD-EYRAUD, et d'une thermobalance à rééquilibrage magnétique automatique B 60 (114).

L'élément sensible du microcalorimètre est constitué par une barette de thermocouples entre la cellule laboratoire et la cellule témoin dans l'axe de symétrie du bloc calorimétrique.

Tout phénomène thermique dans la cellule laboratoire fait apparaître un courant dans le circuit des thermocouples fermé sur un galvanomètre enregistreur. Un amplispot permet d'amplifier ce signal variable en fonction du temps. L'enregistreur décrit un thermogramme dont l'aire est proportionnelle à l'énergie mise en jeu dans l'intervalle de temps correspondant. Un intégrateur associé à l'enregistreur mesure ces aires. L'étalonnage à 25°C établit une correspondance de 2040 mm^2 pour une calorie, avec un déroulement de papier enregistreur de 6 mm par minute (1 calorie thermochimique = 4,1833 joules internationaux).

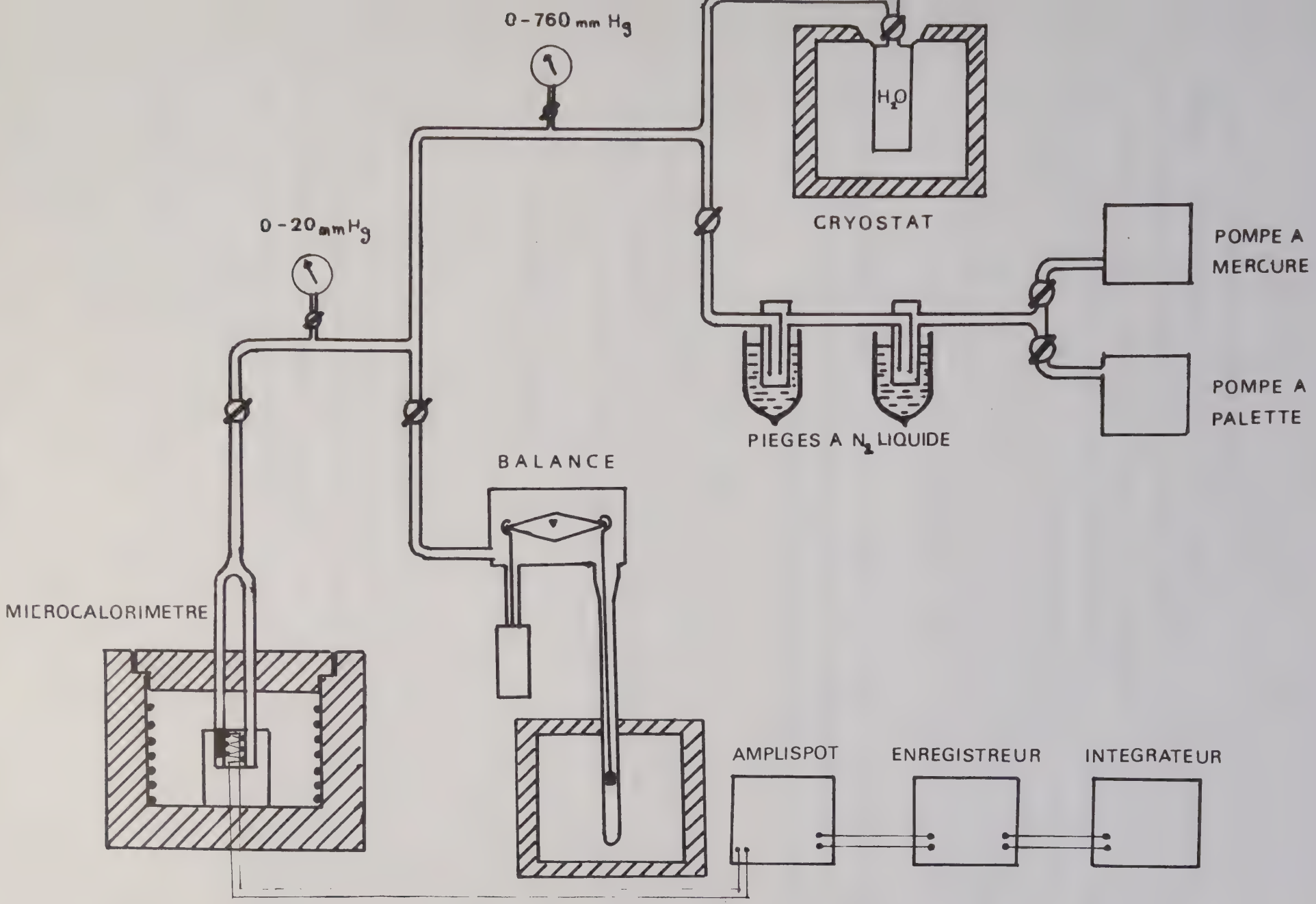


FIGURE 63 Aspect schématique du couplage gravimétrie-microcalorimétrie

Dans les études de sorption, balance et microcalorimètre sont intégrés dans une installation de vide standard et reliés de façon symétrique à un système d'introduction de vapeur d'eau (115 - 116). On peut faire varier par increment et maintenir constantes jusqu'à l'équilibre de sorption des tensions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-4} et 25 torrs grâce à un cryostat BRT 13 AIR LIQUIDE, travaillant entre -80 et 25°C avec une précision de 0,5° .

Dans ces conditions expérimentales, le dégagement de chaleur mesuré correspond bien au processus de sorption. En effet, le travail de compression du gaz dans le volume mort de l'enceinte peut être considéré comme nul puisqu'il s'agit d'un montage différentiel : les deux cellules calorimétriques, dont une avec l'échantillon, sont placées dans les thermopiles en opposition (117, 118). La chaleur de sorption molaire mesurée directement est alors sensiblement égale à la chaleur isostérique qui est la différence entre l'enthalpie molaire de la phase adsorbée et l'enthalpie molaire moyenne du gaz.

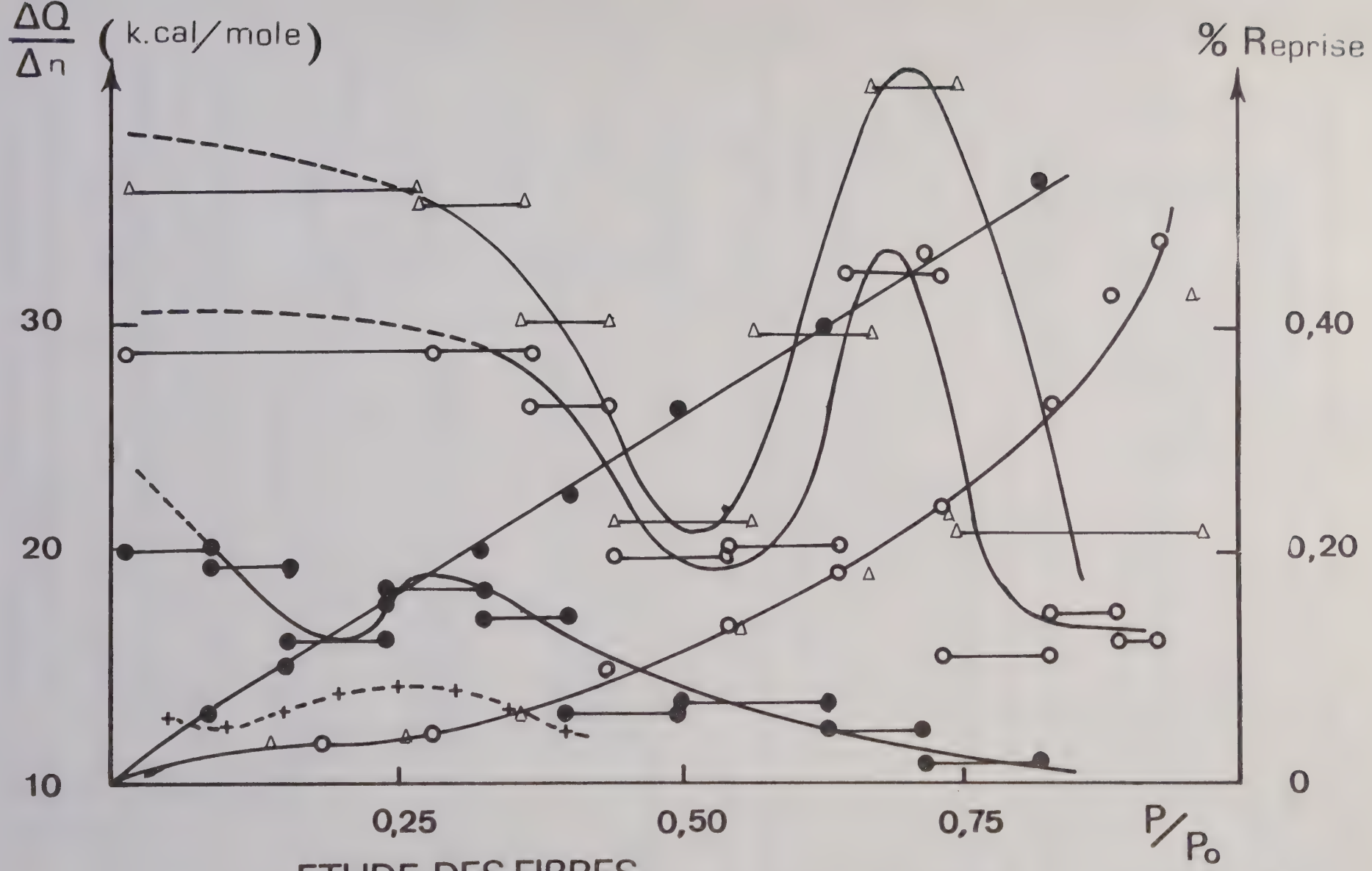
Des quantités égales d'échantillon sont placées dans la balance et le calorimétre (700 mg dans le cas des fils, 1300 mg dans le cas des grains). Elles sont désorbées pendant 15 h sous vide dynamique de 10^{-4} torr à 25°C avant les essais de sorption.

VII.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Les courbes calorimétriques et les isothermes de sorption correspondantes sont représentées sur les figures 64 et 65. Les points suivants ont retenu notre attention :

1°) Le profil général des courbes calorimétriques obtenues est le même pour les fils et les grains, ce qui élimine toute influence prépondérante des modifications apportées par l'introduction de charges dans les fils.

2°) Toutes les courbes présentent aux faibles pressions relatives une diminution progressive des chaleurs de sorption à partir de fortes valeurs initiales, ce qui dénote une hétérogénéité de la surface vis-à-vis des molécules polaires comme l'eau.



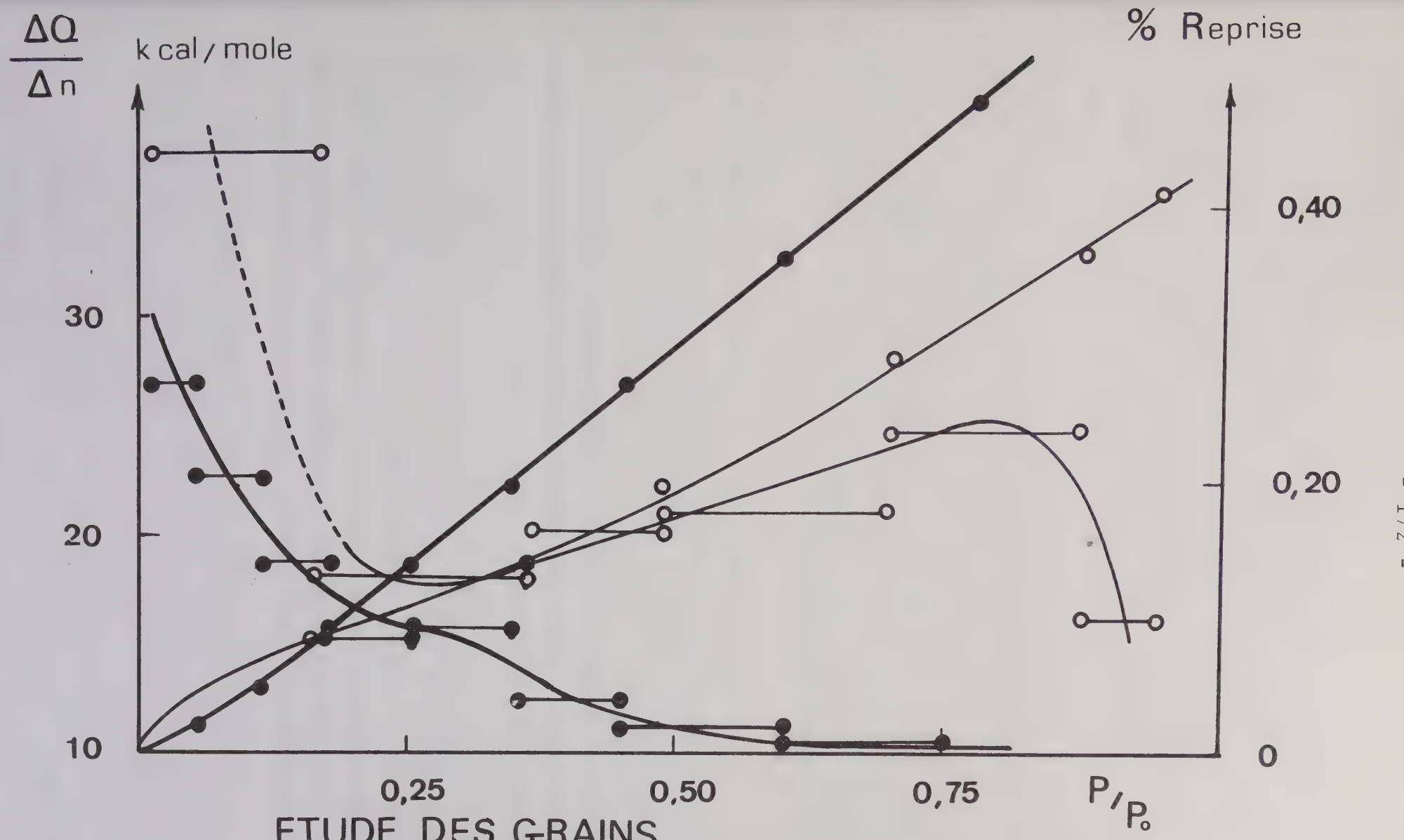
ETUDE DES FIBRES

Courbes microcalorimétriques et isothermes

COURBE D'APRES CLAUSIUS CLAPEYRON SUR L'ECHANTILLON TEMOIN NON CHAUFFE +

NON CHAUFFEES 39% CRIST. ●
CHAUFFEES A L'AIR 52% CRIST. △
CHAUFFEES SOUS VIDE 52% CRIST. ○

FIGURE 64



ETUDE DES GRAINS

Courbes microcalorimétriques et isotherme

FIGURE 65

Ces fortes chaleurs initiales pourraient être dues à la présence de sites de sorption très réactifs, notamment des extrémités de chaînes-COOH et-OH ou des liaisons ester de nature polaire. D'autre part, le polyester contient des groupements carbonyl basiques et des atomes d'hydrogène acide dans les groupes CH_2 voisins des atomes d'oxygène, ce qui lui permet de réagir aussi bien avec des composés acides que des composés basiques (119).

Ceci confère au polymère les propriétés d'un adsorbant spécifique susceptible de fixer fortement les molécules du groupe D selon la classification de KISELEV (51). Remarquons que cette manifestation d'hétérogénéité n'apparaît pas nettement sur la courbe des chaleurs isostériques données par l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON, appliquée aux isothermes à 20 et 30°C (figure 64) et que les chaleurs obtenues sont inférieures de quelques kilocalories par mole à celles mesurées par microcalorimétrie.

3°) Lorsque le taux de cristallinité est augmenté par traitement thermique sans tension effectué à une température supérieure à celle de la zone de transition T_2 (chapitre IV.2), il peut être constaté que :

- les quantités d'eau sorbée sont de plus en plus faibles,
- la courbe calorimétrique se déplace vers des chaleurs de sorption de plus en plus fortes.

Compte tenu de ce que nous avons observé lors de l'étude de l'influence des traitements thermiques sur la rétention du méthanol, le premier point s'explique d'une part par la diminution de surface du polymère causée par le retrait thermique des fils (chapitre IV.2) et, d'autre part, par la diminution de la fraction amorphe consécutive à l'augmentation de la taille des cristallites.

Le deuxième point s'interprète généralement par une augmentation du nombre de sites très réactifs ou par une diminution générale de la dimension des "pores" ou par un effet conjugué des deux facteurs :

- la présence de sites de sorption de haute énergie est en accord avec la forme de l'isotherme qui passe d'un type presque linéaire à un type beaucoup plus sigmoïde caractérisant de plus fortes interactions avec le polymère aux faibles pressions partielles. Dans notre étude, la cristallisation des fils a été réalisée par des traitements thermiques sans tension à l'air, à 160°C pendant 2 heures. Or, nous avons signalé (chapitre I.3) qu'un traitement thermique effectué à l'air entraîne une dégradation du polymère avec, selon PETZOLD (29), oxydation et hydrolyse, ce qui entraîne la formation de sites plus réactifs.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons tenté de diminuer les réactions de dégradation en réalisant le traitement thermique sous un vide de 10^{-4} torr . Il peut être constaté alors (figure 68) que, si la courbe énergétique présente un profil identique, les chaleurs de sorption sont, dans l'ensemble, diminuées d'environ 10 kilocalories par mole.

- la possibilité d'un rétrécissement général de la dimension des "pores" n'est pas non plus à exclure puisque nous avons vérifié (chapitre III.4) que les isothermes de sorption d'hydrocarbures saturés (inertes vis-à-vis du polyester) devenaient aussi très sigmoïdes lorsque le polymère avait été traité thermiquement. Les hydrocarbures saturés n'étant à température ordinaire sorbés qu'en surface, nous avons pu constater (chapitre III.4) que si le traitement thermique abaisse grandement le taux d'hydrocarbures sorbés aux fortes pressions partielles, aux faibles pressions partielles, par contre, le taux fixé et les chaleurs de sorption augmentent. Une telle évolution est pour nous (chapitre III.5) caractéristique d'une diminution de la surface totale accessible et d'un rétrécissement de "pores" préexistant sur le polymère.

4°) Le polymère présente une instabilité à la suite d'un choc thermique. En effet, nous avons procédé à une nouvelle détermination microcalorimétrique des chaleurs de sorption de la vapeur d'eau sur des fils chauffés sans tension et abandonnés un mois à l'air libre. Si le profil des courbes calorimétriques est resté identique (figure 66), l'ensemble des chaleurs de sorption a fortement diminué.

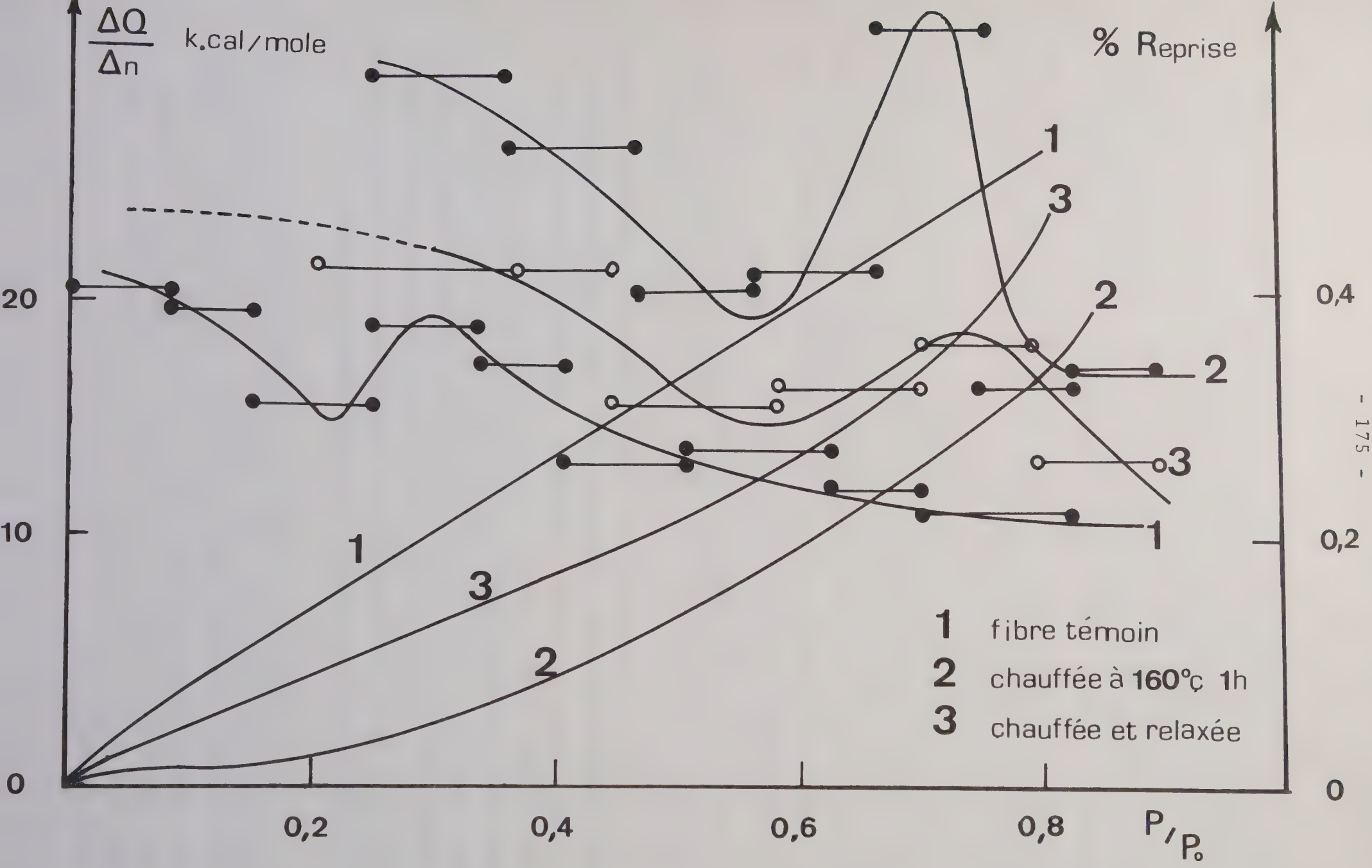

ΔQ/Δn k.cal/mole
% Reprise
20
10
0
0,4
0,2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
P/Po
1
2
3
1 fibre témoin
2 chauffée à 160°ç 1h
3 chauffée et relaxée

FIGURE 66

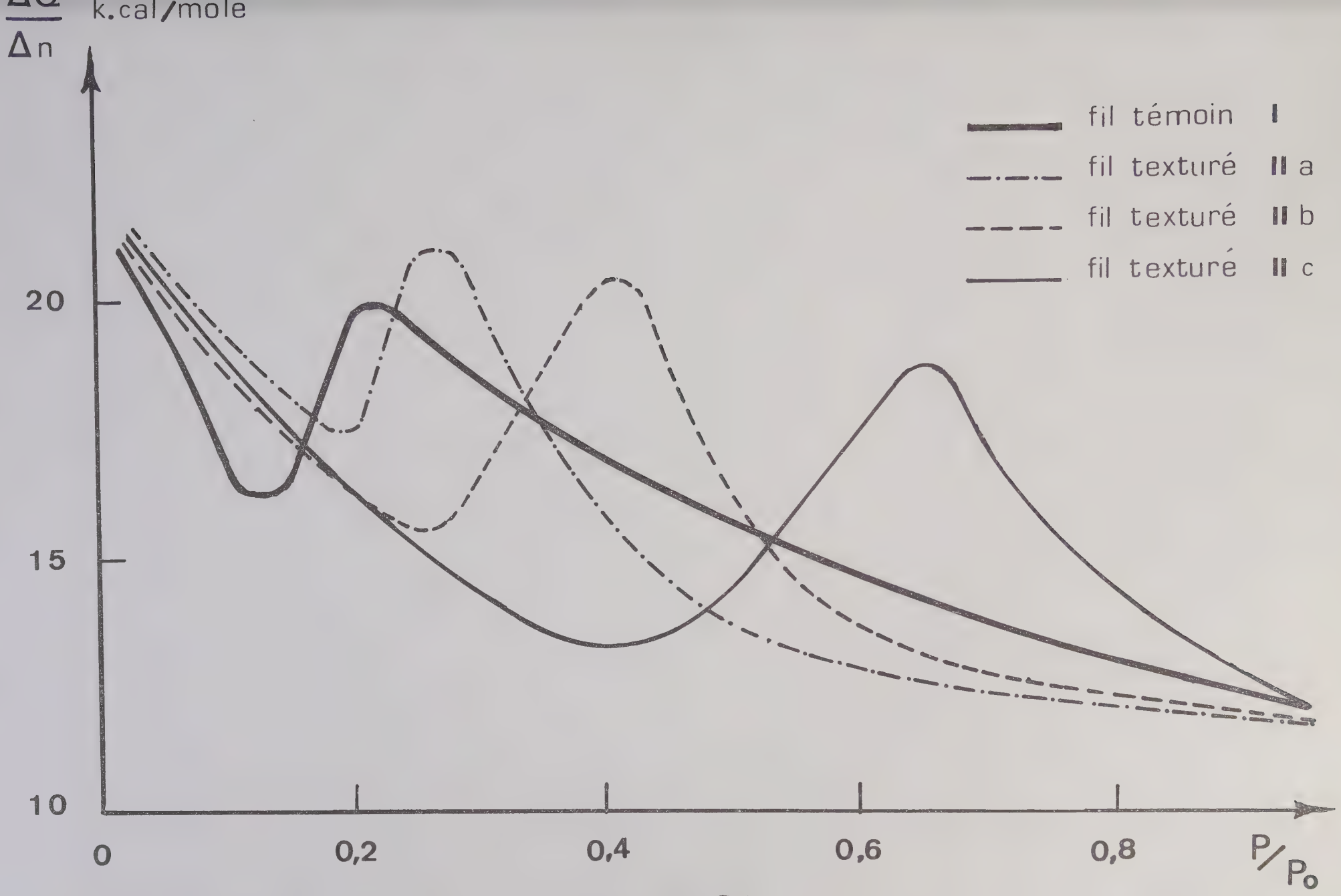

$\frac{\Delta Q}{\Delta n}$ k.cal/mole
20
15
10
0
0,2
0,4
0,6
0,8
P/Po
fil témoin I
fil texturé II a
fil texturé II b
fil texturé II c

FIGURE **67**

Ces chaleurs de sorption tendant progressivement à se rapprocher des valeurs obtenues avec le fil témoin, il faut admettre qu'un phénomène de relaxation lente en atmosphère humide a ramené les fils d'un état instable crée par le choc thermique à un état plus stable proche de l'état initial .

Comme nous avons vu qu'un choc thermique effectué à l'air et sans tension produit d'une part un début de dégradation chimique et d'autre part une variation de la porosité du fil, il faut admettre que l'air humide a permis lentement une plastification et un "renouveau" de la surface du polyester.

5) Le renseignement le plus intéressant apporté par les courbes calorimétriques nous semble être l'apparition d'une remontée des chaleurs de sorption à partir d'une certaine pression partielle d'eau, variable avec le taux de cristallinité du polyester . On aurait pu s'attendre à une diminution régulière de la chaleur de sorption jusqu'à la chaleur de liquéfaction comme dans le cas d'une surface typiquement hétérogène.
Si nous considérons la courbe calorimétrique des fils non traités (39% de cristallinité), la remontée vers $P/P_o = 0,2$ aurait pu s'interpréter par des interactions entre les molécules d'eau sorbée juste avant la monocouche théorique donnée ici vers $P/P_o = 0,3$ en essayant d'appliquer la transformée B.E.T. à l'isotherme.

Toutefois, d'une part, ces interactions adsorbat - adsorbat sont en général masquées lorsque les interactions adsorbat - adsorbant sont eles-mêmes très fortes et, d'autre part, cette hypothèse ne pourrait pas expliquer le déplacement et surtout l'importance, du maximum exothermique lorsque le taux de cristallinité du polyester augmente .

Une preuve irréfutable que cette hypothèse est totalement inacceptable est justement l'étude des courbes calorimétriques données par les différents échantillons texturés (figure 67) . En effet, l'application de la transformée B.E.T. aux différentes isothermes qui sont

pratiquement confondues dans le domaine où cette transformée s'applique, conduirait nécessairement à la même valeur pour la positio de la couche monomoléculaire théorique et donc du maximum exothermique supposé.

La seule interprétation du phénomène semble donc bien être l'accessibilité de la vapeur d'eau à de nouveaux sites réactif par diffusion des molécules d'eau dans de nouvelles zones du polymè rendues accessibles après plastification et gonflement de la couche proche de la surface.

Cette interprétation est en excellent accord avec les résultats fournis par notre étude chromatographique de la diffusion Pour tous les fils texturés par exemple, une étude approfondie (112 a pu montrer que c'est sensiblement à partir du seuil de vapeur d'e nécessaire à faire apparaître une cinétique de diffusion très lente non exploitable par les lois de FICK, qu'en calorimétrie il peut être constaté cette augmentation anormale des chaleurs de sorption.

Les faibles différences observées entre les données de la microcalorimétrie et les données de la chromatographie frontal pour les valeurs des pressions relatives de vapeur d'eau auxquelles apparaît le phénomène de diffusion lente sont certainement liées au processus expérimental. Dans le premier cas, la pression partiel de vapeur d'eau est augmentée par incréments successifs alors que dans le second cas, chaque pression partielle est établie après séchage en atmosphère d'hélium. Comme le phénomène de diffusion est extrêmement lent, il est difficile d'assurer que l'équilibre est totalement atteint dans chaque mesure, notamment en microcalorimétrie. Cependant, toutes les mesures ayant été effectuées dans des conditions expérimentales identiques, cette étude conserve tout son intérêt pour suivre les modifications de structure du polymère soumis à des traitements thermiques.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Les techniques chromatographiques ont été adaptées à l'étude des interactions entre le polytéréphtalate d'éthylène-glycol et différents réactifs. Il a été fait appel à d'autres techniques pour caractériser les produits étudiés, confirmer et préciser les résultats obtenus.

Dans une première partie, nous proposons un type d'appareillage chromatographique adapté à l'étude des interactions entre un polymère textile et divers réactifs.
Nous indiquons comment l'étude de l'évolution des volumes de rétention et des formes de chromatogrammes avec la quantité de soluté injectée et le débit de gaz vecteur permet, à une température donnée de se rendre compte :

- du type de chromatographie prépondérant (adsorption ou partage)
- des écarts à la chromatographie idéale
- des écarts à l'équilibre de sorption

Dans le cas où la sorption d'un soluté sur un polymère s'effectue avec une cinétique très lente, seule la chromatographie frontale permet d'obtenir une isotherme très proche de celle obtenue par une méthode statique. Il est cependant indispensable de déterminer chaque point de l'isotherme, correspondant à une pression partielle donnée de soluté, à partir d'un seul chromatogramme afin de s'assurer que l'équilibre de sorption est effectivement atteint.

L'exploitation des chromatogrammes obtenus par la technique frontale permet également une étude cinétique du phénomène de diffusion dans la mesure où il est possible de préciser les conditions aux limites. En fait, dans la plupart des cas, nous ne pourrons donner que des valeurs apparentes des coefficients de diffusion et des énergies d'activation.

Nous montrons que la chromatographie d'élution, par l'étude de la variation avec la température du volume de rétention d'un réactif non inerte vis-a-vis du polymère, permet de mettre en évidence les

transformations morphologiques du matériau macromoléculaire.
Dans le cas où le réactif injecté est inerte, cette technique rend compte des modifications de l'état de surface du polymère lors d'un traitement thermique ou mécanique.

Dans les domaines de température où l'équilibre chromatographique et l'équilibre de sorption peuvent être considérés comme atteints, la chromatographie d'élution est une méthode simple et rapide pour déterminer les grandeurs thermodynamiques caractérisant un phénomène d'adsorption ou de dissolution.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'étude des interactions entre le polytéréphtalate d'éthylène-glycol et différents réactifs usuels : hydrocarbures aliphatiques saturés, monoalcools linéaires et eau. Les renseignements les plus intéressants apportés par cette étude peuvent se résumer comme suit :

1 - Les hydrocarbures ne sont, à température ordinaire, que physisorbés en surface du polymère. Les lois de la chromatographie idéale d'adsorption sont vérifiées. Il est aussi possible de définir une "taille limite" de la molécule d'hydrocarbure pour laquelle il apparait une lente diffusion dans les défauts de surface, ce qui, en particulier, permet de rendre compte des effets du retrait subi par les fils textiles au cours d'un traitement thermique.

2 - La série des monoalcools linéaires a été utilisée pour préciser les facteurs jouant un rôle essentiel dans l'étude des interactions entre le polyester et les liquides organiques par la technique chromatographique. L'action des alcools ne peut s'interpréter que si on fait intervenir en plus des paramètres de solubilité et des polarités, l'état d'association des molécules d'alcool, le pouvoir attractif des fonctions -OH vis-à-vis du polyester et la taille de la molécule d'alcool.
Aux températures les plus basses (au-dessous de la température de transition vitreuse) l'adsorption est prépondérente, la rétention des molécules d'alcool est conditionnée essentiellement par la nature des interactions entre les molécules d'alcool et les sites de sorption présents à la surface du polymère.

A des températures supérieures à celle de la transition vitreuse, la rétention est progressivement conditionnée par les lois de la chromatographie de partage. L'effet cinétique devient alors le facteur prépondérant et explique le comportement différent observé pour les alcools de taille variable.

Aux températures proches de la fusion cristalline, l'équilibre de sorption peut être considéré comme atteint pour tous les alcools étudiés (volumes de rétention indépendants de la quantité injectée et du débit de gaz vecteur). La chromatographie de partage étant alors le mécanisme prépondérant, il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques régissant le mécanisme de solubilité. A partir des données chromatographiques, le calcul des coefficients d'activité et de l'excès d'enthalpie libre de mélange à dilution infinie montre que :

- pour un alcool donné, la solubilité croit avec la température
- pour une température donnée, la solubilité décroit avec la taille de la molécule injectée.

L'évolution des excès d'enthalpie et d'entropie de mélange montre que le mécanisme de sorption est, à ces températures, le même pour tous les alcools étudiés.

3 - L'étude de la rétention de méthanol a été utilisée pour suivre les transformations morphologiques subies par le polymère au cours d'une montée en température.
Trois zones de non équilibre correspondant à de nouvelles accessibilités des molécules de soluté dans la masse du polymère ont été caractérisées dans la courbe log Vg = f(1/T). Elles ont été interprétées comme suit :

a) La première zone observée entre 76 et 100°C suivant l'état de cristallisation du polymère a été associée à la transition vitreuse.

b) La deuxième zone observée entre 115 et 135°C a été associée à l'accessibilité par le soluté de structures organisées de la phase amorphe rendues, à ces températures, mobiles par l'agitation thermique. Dans le cas des fils textiles, s'ajoute à ce phéno-

mène l'influence du retrait thermique sur les volumes de rétention, ce dernier phénomène disparait lorsque les fils ont subi un recuit sans tension à 200°C.

c) La troisième zone est observée à une température supérieure d'une vingtaine de degrés à la plus haute température de recuit auquel a été soumis le polymère au cours de son histoire thermique. Elle a été attribuée à une fusion partielle de cristallites métastables qui se seraient développés dans le polymère lors des traitements thermiques.

L'influence des traitements thermiques sur la position de chacune de ces transitions du polymère a été précisée aussi bien pour les grains que pour les fils industriels texturés ou non.

4 - L'eau, du fait du grand rôle qu'elle joue dans tous les stades de transformation des fils de polyester, a fait l'objet d'une étude plus approfondie :

a) la mesure des chaleurs d'adsorption en microcalorimétrie et le type d'isotherme obtenue, montrent la grande hétérogénéité énergétique des sites de sorption du polymère vis-à-vis de la molécule d'eau.

b) L'étude de la sorption d'eau par mesures électriques nous a permis d'évaluer, à chaque stade de la sorption, la proportion d' "eau libre" et d' "eau liée". La fraction d' "eau liée" très prépondérante aux faibles pressions partielles augmente jusqu'à un palier de saturation qu'elle atteint à des pressions relatives de l'ordre de 0,6 à 0,7. Les résultats donnés par cette méthode sont en bon accord avec ceux fournis par la théorie d'HAILWOOD et HORROBIN appliquée à la même isotherme de sorption. D'après cette théorie, moins de 6 % de la masse du fil textile est accessible à l'eau à 25°C, ce qui correspondrait à une profondeur de pénétration de l'ordre de 0,3 μ pour un fil de 23 μ de diamètre. La plastification du polyester par l'eau à température ambiante ne peut donc concerner que des couches proches de la surface.

c) La technique chromatographique frontale a été utilisée pour suivre la cinétique de diffusion de l'eau dans les fils de polyester. Elle a mis en évidence l'apparition d'une plastification de la couche où l'eau a déjà pénétrée, puis d'un gonflement du polymère permettant une diffusion très lente de quelques pourcents de la quantité totale d'eau sorbée. Le phénomène ne se manifeste que si la sorption a été effectuée à une pression partielle supérieure à une valeur minimale. Pour un fil de taux de cristallinité donné, il se déplace vers les plus faibles pressions relatives lorsque la température augmente.

d) Toutes les courbes calorimétriques de sorption d'eau présentent une augmentation anormale des chaleurs qui apparait à une pression relative de vapeur d'eau d'autant plus élevée que le taux de cristallinité atteint par l'échantillon, soit par traitement thermique, soit par traitement de texturation, est plus important. La valeur des chaleurs de sorption obtenue au cours de ce phénomène étant du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les premières molécules d'eau sorbée, il est vraisemblable que ce phénomène corresponde à une nouvelle accessibilité de l'eau dans la masse du polymère. De plus ce phénomène apparaissant pour un seuil de pression relative comparable à celui mis en évidence dans les cinétiques de diffusion, il doit correspondre à la diffusion à travers la couche proche de la surface envisagée précédemment.

e) A tout choc thermique important subi par l'échantillon de polyester correspond une forte augmentation de l'ensemble des chaleurs de sorption d'eau. Un abandon à l'atmosphère ambiante ramène progressivement ces chaleurs de sorption à des valeurs proches de celles obtenues pour l'échantillon non traité. Ce phénomène a été attribué d'une part à un début de dégradation chimique du polymère notamment lors du chauffage à l'air, et d'autre part, à une transformation provisoire de l'état de surface, décelable par rétention d'hydrocarbures saturés.

Il est normal, dans ces conditions, que les isothermes et les chaleurs mises en jeu lors de la sorption d'eau sur des fils texturés et stockés plusieurs mois, soient très proches de celles obtenues pour les fils témoins non texturés.

Ainsi, la texturation conduit à deux effets essentiels :

- une transformation irréversible de la morphologie du polymère se manifestant en particulier par une augmentation du taux de cristallinité, un déplacement vers les fortes pressions relatives du seuil de vapeur d'eau nécessaire pour provoquer un début de diffusion interne.

- une transformation réversible de l'état de surface du fil après choc thermique, suivie d'un retour progressif vers un état d'équilibre stable proche de l'état initial.

En définitive, ce travail nous permet d'affirmer que la technique chromatographique gazeuse "inverse" consistant à étudier les propriétés d'une phase stationnaire à partir des paramètres de rétention de réactifs connus injectés dans la phase mobile, s'avère apte à apporter des renseignements intéressants :

- d'une part sur les transformations morphologiques ou superficielles d'un polymère soumis à des traitements thermiques, mécaniques ou chimiques ;

- d'autre part sur les interactions entre le polymère et divers réactifs vaporisables (isothermes de sorption, grandeurs cinétiques, grandeurs thermodynamiques ...)

La chromatographie liquide, depuis peu en pleine extension, doit permettre en utilisation "inverse" une étude aussi fructueuse avec des réactifs non vaporisables.

A N N E X E S

ANNEXE N° 1

TECHNIQUE DU CALCUL D'UNE ISOTHERME EN CHROMATOGRAPHIE D'ELUTION.

a) Calcul de P : pression partielle du soluté dans la phase mobile.

b) Etablissement de l'équation de sorption.

c) Calcul de a : masse d'adsorbat fixé par unité de masse de phase fixe.

Le bilan massique est établi à partir des hypothèses suivantes qui sont considérées comme satisfaites :

1. un segment de colonne de longueur dx, situé à distance x de l'entrée de la colonne, contenant une quantité donnée d'adsorbant contient aussi un volume de phase mobile invariant avec le temps t et la position x du segment.
2. la température T de la colonne est constante et uniforme sur toute la longueur.
3. la vitesse "volumique" de la phase mobile est constante et égale à la vitesse "volumique" du fluide porteur.
4. tout transport axial est dû à la convection.
5. il y a équilibre à tout instant dans toute section droite.

a) Calcul de P :

On pose :

C : concentration du soluté dans la phase mobile, (en masse par unité de volume)

h : hauteur du point, sur le chromatogramme, correspondant à la concentration C

T : température Kelvin de la colonne

Ds : débit de gaz vecteur à la température T'

v : vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur
A : masse molaire de l'adsorbat
d_A : masse volumique de l'adsorbat liquide injecté
m_A : masse d'adsorbat injecté
V_A : volume d'adsorbat injecté
S_{pic} : surface du pic obtenu par injection de m_A

Nous avons vérifié que le type de détecteur choisi est tel que h est à tout instant proportionnel à C pour des concentrations d'adsorbat dans le gaz vecteur inférieures à 10 %.

$$C = k.h \qquad \text{(relation 1)}$$

Considérons, figure 15, le pic obtenu par injection d'une masse m_A d'adsorbat.
(l_1, V_1) et (l_2, V_2) étant respectivement les distances et les volumes de rétention expérimentaux correspondant au début et la fin du pic, on a :

$$V_1 = \frac{l_1 D_s}{v} \qquad \text{et} \qquad V_2 = \frac{l_x D_s}{v}$$

$$m_A = \int_{V_1}^{V_2} C.dv = k \frac{D_s}{v} \int_{l_1}^{l_2} h.dl = k \frac{D_s}{v} . S_{pic}$$

d'où $$k = \frac{m_A v}{d_s S_{pic}} = \frac{V_A d_A v}{D_s S_{pic}} \qquad \text{(relation 2)}$$

Des relations 1 et 2 on tire :

$$C = \frac{V_A d_A v h}{D_s S_{pic}} \qquad \text{(relation 3)}$$

En supposant que la vapeur d'adsorbat se comporte comme un gaz parfait on a :

$$P.V = n R T \qquad \text{soit} \quad P = \frac{C R T}{A} \qquad \text{(relation 4)}$$

d'où $$P = \frac{V_A d_A v h R T}{D_s A S_{pic}} \qquad \text{(relation 5)}$$

b) Etablissement de l'équation de sorption

On pose :

L : longueur de la colonne

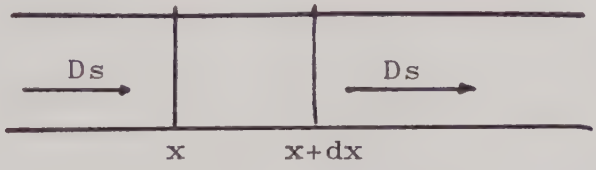
V_o : volume libre de la colonne

m : masse de la phase fixe

a : masse d'adsorbat fixé par unité de masse de phase fixe

Considérons les grandeurs infinitésimales suivantes :

- une longueur de colonne dx
- un temps dt



Etablissons le bilan massique des échanges de soluté dans la portion de colonne dx et pendant le temps dt.

La masse de vapeur entrée en x pendant le temps dt est :

C. Ds. dt

D'où la masse de vapeur cédée (ou gagnée par le gaz vecteur, le long de dx, pendant le temps dt :

$$\frac{\partial}{\partial x} (C\ Ds\ dt)\ dx = \frac{\partial C}{\partial x} Ds\ dt\ dx \qquad \text{(relation 6)}$$

masse de vapeur présente à l'instant t, le long de dx, dans les phases fixe et mobile :

$$a \cdot \frac{m}{L} \cdot dx + C \cdot \frac{V_o}{L} \cdot dx$$

d'où la masse da vapeur gagnée (ou cédée) par la phase fixe, le long de dx, pendant le temps dt :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(a \frac{m}{L} dx\right) dt + \frac{\partial}{\partial t} \left(C \frac{V_o}{L} dx\right) dt$$

$$= \frac{\partial a}{\partial t} \frac{m}{L} dx\ dt + \frac{\partial C}{\partial t} \frac{V_o}{L} dx\ dt \qquad \text{(relation 7)}$$

En supposant que les vapeurs de soluté ne diffusent pas longitudinalement dans le gaz vecteur, la somme algébrique des masses de vapeur échangées entre le gaz vecteur (relation 6) et la phase

fixe (relation 7) est nulle :

$$\frac{\partial C}{\partial x} \text{ Ds dt dx} + \frac{\partial a}{\partial t} \frac{m}{L} \text{ dx dt} + \frac{\partial C}{\partial t} \frac{V_o}{L} \text{ dx dt} = o$$

d'où l'équation de sorption :

$$L \text{ Ds } \frac{\partial C}{\partial x} + m \frac{\partial a}{\partial t} + V_o \frac{\partial C}{\partial t} = o \qquad \text{(relation 8)}$$

c) Calcul de a

En supposant que l'équilibre soit réalisé instantanément entre les concentrations de soluté dans les phases fixe et mobile, on a :

$$a = f(C,T) \qquad \text{avec} \qquad C = g(x,t)$$

Pour une valeur déterminée C_o de C, l'expression $C-C_o = C - C_o = g(x,t) - C_o$ permet de définir implicitement x en fonction de t. En conséquence :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{C_o} = - \frac{\frac{\partial}{\partial t}(C-C_o)}{\frac{\partial}{\partial x}(C-C_o)} = - \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{\frac{\partial C}{\partial x}}$$

d'où $$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial C}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{C_o} \qquad \text{(relation 9)}$$

d'autre part, si la température T est constante, a est uniquement fonction de C :

$$\frac{\partial a}{\partial C} = \frac{da}{dC}$$

d'où $$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{da}{dC} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{da}{dC} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{C_o} \qquad \text{(relation 10)}$$

En portant les relations 9 et 10 dans l'équation de sorption (relation 8), il vient :

$$\frac{da}{dC} = \frac{1}{m} \frac{L \text{ Ds}}{\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{C_o}} - V_o \qquad \text{(relation 11)}$$

$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_C$ est la vitesse de progression du front gazeux de concentration C en vapeur de soluté. Cette vitesse est sensiblement constante le long de la colonne.

$\frac{L\ Ds}{\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_C} = V$ est le volume de gaz vecteur ayant circulé entre l'entrée dans la colonne à la concentration C (sensiblement au moment de l'injection)et sa sortie de colonne (sensiblement au moment du passage dans le détecteur.

$V - V_o$ représente donc le volume de "rétention réduit" du soluté c'est-à-dire la différence entre le volume de rétention du front C dans les conditions expérimentales et le volume de rétention de l'air non adsorbé.

D'après la relation 11 et la définition de V_g , on a :

$$\frac{da}{dC} = \frac{V-V_o}{m} = \frac{T}{273\ j}\ V_g \qquad \text{(relation 12)}$$

Etant donné que :

$$V-V_o = (1-l_o)\ \frac{Ds}{v}$$

et que d'après la relation 3 : $dC = \frac{V_A\ d_A\ v}{Ds\ S_{pic}}\ dh$

on a : $\frac{da}{dh} = \frac{V_A\ d_A\ (1-l_o)}{m \cdot S_{pic}}$

soit en intégrant :

$$a = \frac{V_A \cdot d_A}{m \cdot S_{pic}} \int_o^h (1-l_o)\ dh \qquad \text{(relation 13)}$$

ANNEXE N°2

CALCUL DU COEFFICIENT D'ACTIVITE D'UN SOLUTE DANS UN SOLVANT A PARTIR DES DONNEES CHROMATOGRAPHIQUES

En chromatographie gaz-liquide, les propriétés physico-chimiques de la phase liquide stationnaire (solvant 2) sont caractérisées essentiellement par son coefficient de partage K pour tel ou tel soluté 1 .

$$K = \frac{\text{concentration de soluté dans la phase liquide stationnaire}}{\text{concentration de soluté dans la phase gazeuse mobile}}$$

La fraction de soluté dans la phase gazeuse entre deux plans distants de 1 et de 1+dl de l'entrée de la colonne sera : $\frac{1}{1+K\frac{vl}{vg}}$ vl et vg étant les volumes respectifs du liquide et du gaz par unité de longueur de la colonne.
Le rapport $\frac{vl}{vg}$ est caractéristique du remplissage de la colonne, il dépend de la pression locale et de la concentration de soluté.

Si ug est la vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur en un point, la vitesse moyenne d'une molécule éluée passant en ce point de la colonne sera :

$$u = \frac{dl}{dt} = \frac{ug}{1+K\frac{vl}{vg}} = \frac{ug \cdot vg}{vg+K.vl} \qquad \text{(relation 1)}$$

Cette relation n'est valable que si vl et vg ne varient pas et que si l'équilibre chromatographique est réalisé.

Dans notre cas, où il y a à la fois dissolution partielle dans une partie du polymère et adsorption de surface, l'équilibre chormatographique n'est pas toujours atteint, de plus la pénétration de soluté dans le polymère entraînant un gonflement le volume vg du liquide (zone amorphe) varie.

En conséquence, les conditions précédentes ne pourront être considérées comme satisfaisantes qu'au voisinage de la concentration de soluté nulle.

Si $D_s = vg.ug$ est le débit de gaz vecteur en un point de la colonne, Ds.dt sera le volume de gaz vecteur passant à travers une section droite distance de l de l'entrée de colonne. Pendant ce temps dt une molécule de soluté qui se trouvait sur cette section droite a avancé de dl ; on a alors, compte tenu de la relation 1 :

$$Ds.dt = vg.ug.dt = (vg + Kvl)dl$$

Comme il est difficile d'évaluer Vg avec précision, il est plus commode de considérer au lieu de $D_s.dt$, le volume de gaz vecteur, mesuré à la sortie de la colonne, qui passe en même temps que le pic d'élution progresse de l à l +dl, c'est-à-dire :

$$d V_R = K.vl.dl$$

ainsi V_R correspondra au volume de rétention réduite, c'est-à-dire au volume de rétention du soluté injecté (maximum du pic d'élution) diminué du volume de rétention d'un gaz inerte vis-à-vis du polymère.

Notons, toutefois, que la pression étant variable le long de la colonne, le débit de gaz vecteur ainsi que le coefficient de partage K dépendent de la pression locale p.

Il a été montré (120) que dans le cas d'un système à 3 composants dans lequel le composant 2 (phase stationnaire) est non volatil et le composant 3 (gaz vecteur) est incondensable dans les conditions choisies, la valeur de K à concentration nulle est reliée à la valeur correspondante Ko à pression nulle, par la relation:

$$\text{Log } K = \text{Log } K_o + \beta P + \gamma P^2 + \ldots$$

avec

$$\text{Log } K_o = \text{Log } \frac{RT}{\gamma_1^{\infty} v_2 . P_1^{\circ}} - \frac{B_{11} - v_1^{\circ}}{RT} \cdot P_1^{\circ} \qquad \text{(relation 2)}$$

γ_1^{∞} coefficient d'activité du soluté 1 à dilution infinie dans la phase liquide 2

v_1° volume molaire du soluté pur

B_{11} deuxième coefficient du viriel du soluté à l'état vapeur

P_1° pression de vapeur saturante du soluté pur

v_2 volume molaire du solvant pur.

En pratique, si les mesures du volume de rétention V_R sont extrapolées à quantité injectée nulle et si la différence de pression entre l'entrée Pe et la sortie Ps de la colonne est faible ($\frac{Pe-Ps}{Pe}$ de l'ordre de 1/50 dans nos études), l'imperfection de la phase gazeuse n'aura qu'une faible influence sur la valeur de V_R.

De toutes manières, dans l'étude que nous avons effectuée nous avons comparé soit les différentes solubilités d'un même soluté dans le support polymérique à différentes températures, soit la solubilité dans le polymère d'une série homologue de solutés. On peut donc admettre pour une étude comparative que les erreurs commises seront du même ordre de grandeur dans tous les cas. On se contentera d'introduire le facteur correctif j de perte de charge en remplaçant V_R par $V_R^\circ = j.V_R$ et K par K_o

$$d\,V_R^\circ = K_o\, vl.dl$$

$$V_R^\circ = K_o\, vl.L = K_o.V_2$$

L : longueur totale de la colonne

$vl.L = V_2$ volume total de phase stationnaire dans la colonne.

De plus, si on considère qu'à concentration nulle la phase gazeuse se comporte comme un gaz idéal, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de gaz vecteur ni gaz vecteur-soluté ni soluté-soluté, on peut considérer en première approx mation que :

$$K_o \frac{RT}{\gamma_1^\infty v_2 P_1^\circ}$$

d'où $$V_R^\circ = \frac{RT}{\gamma_1^\infty P_1^\circ} \cdot \frac{V_2}{v_2} = \frac{RT}{\gamma_1^\infty P_1^\circ} \cdot n_2 \qquad \text{(relation 3)}$$

n_2 nombre de molécules de solvant (polymère)

Si Vg est le volume de rétention spécifique (pour 1g de polymère) ramené à l'état normal (0°C, 1 atm), on aura :

$$Vg = \frac{273.V_R^\circ}{T.m}$$

T température de la colonne

m masse de polymère dans la colonne

soit : $$Vg = \frac{273.R}{\gamma_1^\infty.P_1^\circ} \cdot \frac{n_2}{m} = \frac{273.R}{\gamma_1^\infty.P_1^\circ.M_2}$$

M_2 masse molaire du constituant de la phase stationnaire d'où :

$$\gamma_1^\infty = \frac{273.R}{Vg.P_1^\circ.M_2} \qquad \text{(relation 4)}$$

ANNEXE N° 3

II.2 : TECHNIQUE DES MESURES ELECTRIQUES EN HYPERFREQUENCE

PRINCIPE

La résistivité d'un polymère variant fortement avec son taux d'humidité et la valeur de la constante diélectrique étant très sensible à la nature des liaisons eau-solide, il est possible d'étudier, par les mesures électriques, la cinétique de sorption ainsi que le type de liaison crée

APPAREILLAGE ET METHODE

L'appareil utilisé a été monté au laboratoire de Physique Electronique de l'Université Claude Bernard (121-122) ; il est constitué par un interféromètre hyperfréquence fonctionnant en bande x (10^{10} hertz) et réalisé en éléments de guide standard. Il repose sur le même principe que les interféromètres employés en optique (fig.68).

La source haute fréquence (K) est un Klystron X_{13} débitant une puissance microonde. On répartit cette puissance suivant deux trajets I et II à l'aide d'un Té T_1 . L'échantillon est placé sur le trajet II. On recombine par la suite les deux ondes à l'aide d'un autre Té T_2 . Les guides d'ondes sont des types en laiton creux rectangulaires (2,5 cm x 1 cm) dans lesquels on fait le vide. Un détecteur placé dans la branche 3 de T_2 fournit un signal continu proportionnel à la puissance existant dans ce bras. Un atténuateur At et un déphaseur placés sur le trajet I permettent d'obtenir l'égalité électrique des deux bras de l'interféromètre. Dans ce cas, le signal fourni par le détecteur est nul .

La cellule d'échantillon est constituée par un tronçon de guide de 10 cm de long rempli d'éléments de polymère convenablement tassés et balayés en permanencepar un courant d'azote (figure 69). Aux deux extrémités de la cellule, deux feuilles très fines de mica évitent que le courant d'azote pénètre dans le reste de l'interféromètre. Les pressions partielles de vapeur d'eau sont obtenues en faisant barboter le gaz vecteur soit dans des solutions salines convenablement choisies, soit dans des saturateurs d'eau immergés

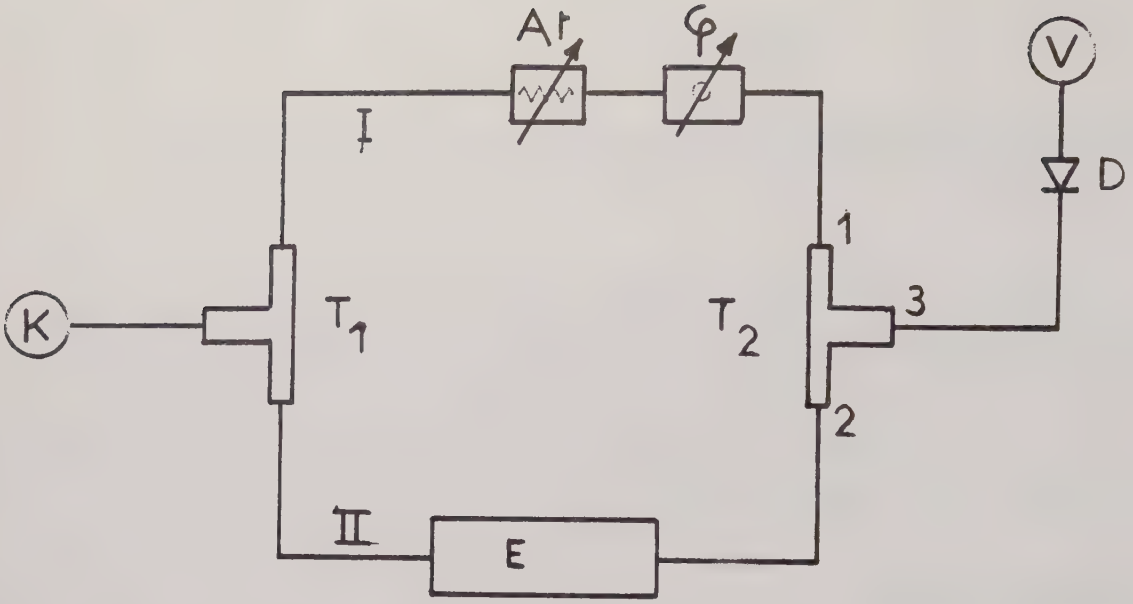


FIGURE 68

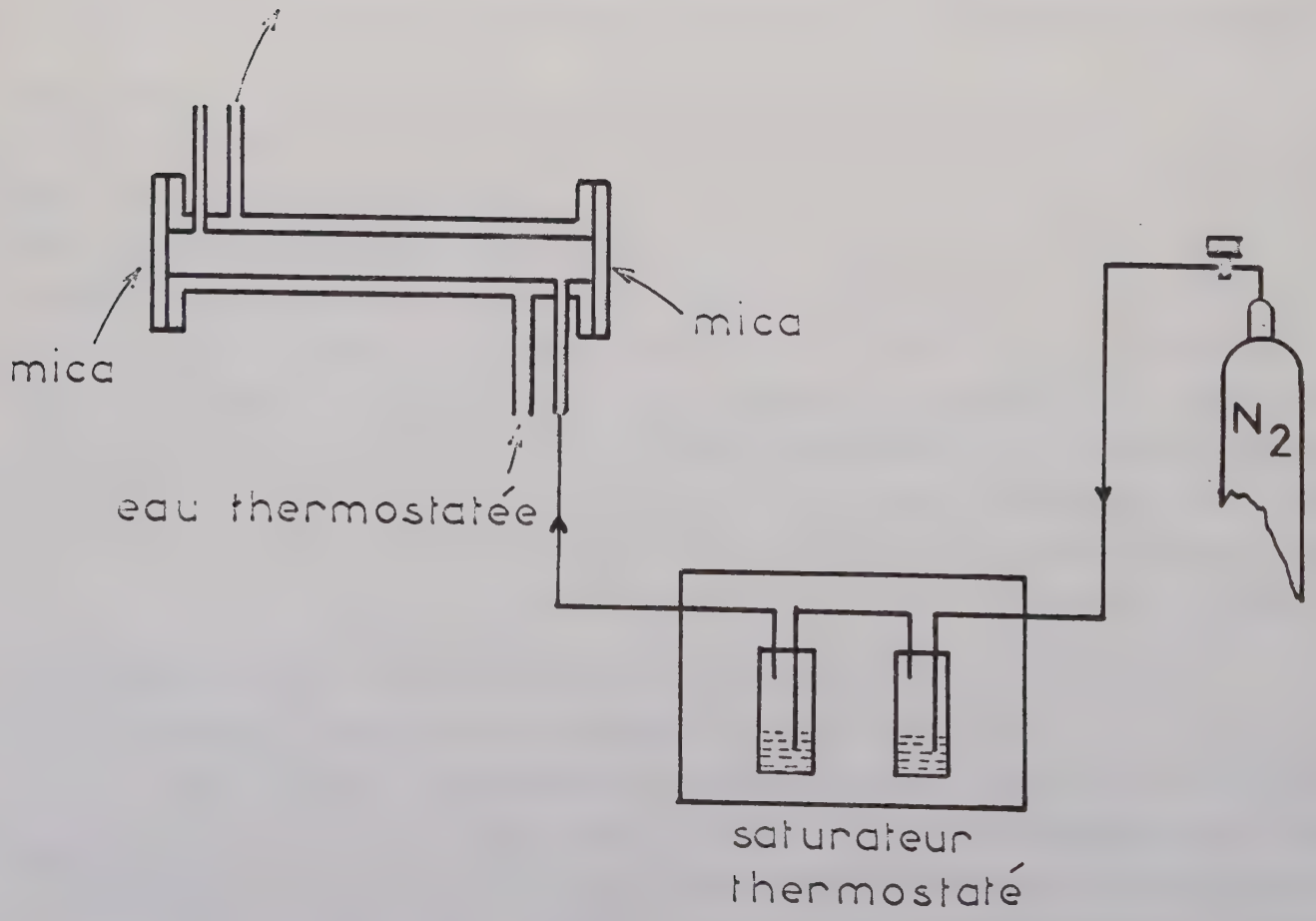


FIGURE 69

dans un cryostat. La sorption de vapeur d'eau par l'échantillon entraîne une modification de ses propriétés électriques et l'apparition d'une tension continue sur le détecteur placé dans le bras 3 de T_2 . Les quantités dont il faut retoucher l'atténuateur At et le déphaseur pour rétablir le zéro donnent directement l'atténuation et le déphasage provoqués par la fixation d'eau sur l'échantillon.

En pratique, on utilisera à la place de T_2 un "Té magique" et on suivra la méthode décrite par PELISSIER (123), ce qui augmente beaucoup la sensibilité de la mesure de déphasage et permet de s'affranchir de l'influence de l'atténuation introduite par l'échantillon sur la mesure de ce déphasage. Il est alors possible d'enregistrer directement et en continu la variation du déphasage en fonction du temps de contact entre l'échantillon et le mélange gazeux : azote + vapeur d'eau.

EVALUATION DES QUANTITES D'EAU LIEE ET D'EAU LIBRE PRESENTES SUR LES FILS

L'échantillon étant dans la cellule guide d'onde, appliquons les formules de la propagation guidée (121, 122, 123)

$$\varepsilon' = \left(\frac{\lambda o}{\lambda c}\right)^2 + \frac{\lambda o^2}{4\pi^2}\left(\beta_{gm}^2 - \alpha_{gm}^2\right) \qquad \text{(relation 1)}$$

λ_o longueur d'onde en propagation libre
λ_c longueur d'onde en coupure
β_{gm} constante de phase du matériau en propagation guidée
α_{gm} constante d'atténuation

Les deux grandeurs à déterminer sont β_{gm} et α_{gm}. Elles se déduisent respectivement du déphasage et de l'atténuation.

En utilisant la méthode précédente, on pourrait tracer la courbe donnant la constante diélectrique de l'échantillon en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans le gaz vecteur traversant les éléments de fils. En fait, nous avons préféré utiliser l'isotherme de sorption déterminée par chromatographie frontale et tracer la courbe (figure 70) donnant la constante diélectrique de l'échantillon en fonction du poids d'eau sorbée.

APPLICATION DE LA FORMULE DE KIRKWOOD

La théorie de KIRKWOOD applicable à des liquides polaires (124) peut s'étendre à des mélanges de matériaux ayant un caractère polaire (125, 126).

Soit un mélange de n corps possédant une constante diélectrique ε'_m une extension directe de la formule de KIRKWOOD s'écrit :

$$\frac{(\varepsilon'_m-1)(2\varepsilon'_m+1)}{9\varepsilon'_m} \cdot \frac{\sum_1^n M_i.X_i}{\rho} = \sum_1^n P_i.X_i \quad \text{(relation 2)}$$

M_i est la masse molaire du ième constituant du mélange
X_i la fraction molaire
P_i la polarisation moléculaire
ρ la densité du mélange

Si nous appliquons la formule (2) au mélange(eau + fils) et si nous désignons par :

ε' la constante diélectrique du mélange
M_w la masse molaire de l'eau
M_f la masse molaire (du motif) du polymère
ρ la densité du mélange
W_f la fraction molaire de fil
X_w la fraction molaire de l'eau
P_f la polarisation moléculaire des fils
P_w la polarisation moléculaire de l'eau

nous obtenons :

$$\frac{(\varepsilon' - 1)(2\varepsilon' + 1)}{9\varepsilon'} \cdot \frac{M_w.X_w + M_f.X_f}{\rho} = P_f.X_f + P_w.X_w \quad \text{(relation}$$

Nous connaissons tous les termes de la formule (3) à l'exception de P_f et P_w. Nous déterminons P_f en appliquant aux fibres sèches la formule établie par KIRKWOOD et qui s'obtient en faisant n = 1 dans (2) . Il vient :

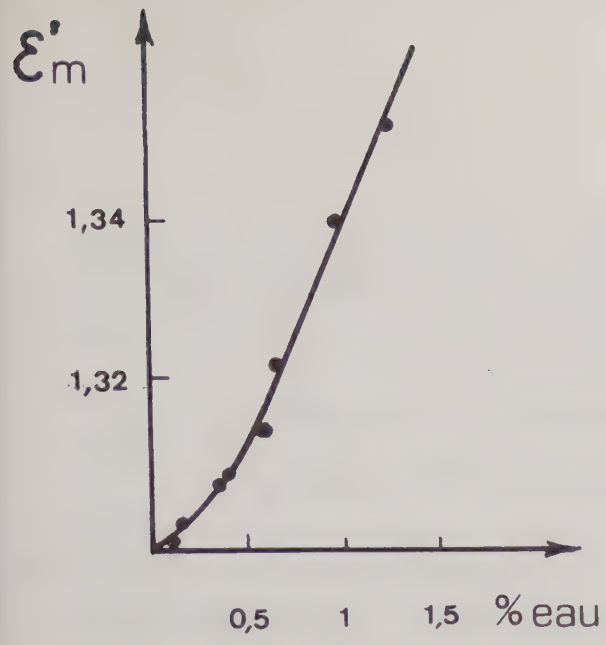


FIGURE 70

Variation de la constante diélectrique en fonction du pourcentage d'eau sorbée

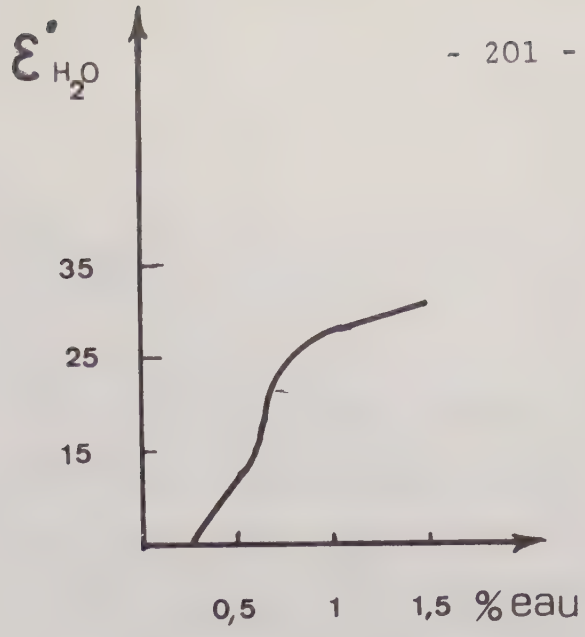


FIGURE 71

Variation de la constante diélectrique du constituant eau en fonction du pourcentage d'eau sorbée

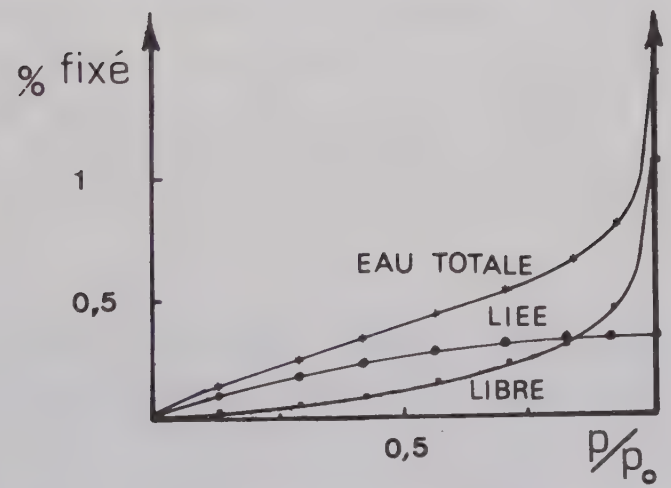


FIGURE 72

Quantités d'eau libre, d'eau liée et d'eau totale retenues par les fils à 20°C en fonction de la pression de vapeur d'eau (d'après la théorie de KIRKWOOD)

$$\frac{(\varepsilon'_f - 1)(2\varepsilon'_f + 1)}{9\varepsilon'_f} \cdot \frac{M_f}{\rho} = P_f \qquad \text{(relation 4)}$$

La relation (4) donne P_f et, en reportant dans (3), nous avons P_w Une deuxième application de (4) à P_w permet de remonter à ε'_{H_2O} constante diélectrique du constituant eau (figure 71).

Le constituant eau se scinde en deux fractions : eau libre et eau liée. Notre tâche consiste donc à séparer et distinguer ces factions.

Si nous appelons :

P_L la polarisation moléculaire de l'eau libre
P_1 la polarisation moléculaire de l'eau liée
X_L la fraction molaire de l'eau libre
X_1 la fraction molaire de l'eau liée
M la masse molaire de l'eau

la formule (2) appliquée au constituant eau donne :

$$\frac{(\varepsilon'_{H_2O}-1)(2\varepsilon'_{H_2O}+1)}{9\varepsilon'_{H_2O}} \cdot \frac{M}{\rho} = P_L \cdot X_L + P_1 \cdot X_1 \qquad \text{(relation 5)}$$

L'eau liée sur de nombreux composés polymériques ayant une constante diélectrique voisine de 5,5 (127), il en découle que sa polarisation moléculaire est de l'ordre de 20 cm^3 en CGS.
Nous déterminons P_L directement de la courbe (figure 70) en admettant qu'aux fortes teneurs en eau, l'échantillon est saturé en eau liée; de plus, nous connaissons $X_L + X_1$, nous pouvons donc calculer facilement X_L et X_1 (122).

Les courbes obtenues sont données dans la figure 72 qui résume pour chaque pression partielle l'évaluation en eau libre, eau liée et eau totale.

Il apparaît ainsi que, si au début de l'isotherme, l'eau liée est fortement prépondérante, l'eau libre existe cependant déjà en

quantité non négligeable. En fin d'isotherme, et l'on pouvait s'y attendre à cause du phénomène de condensation capillaire, la majeure partie de l'eau présente, est de l'eau libre.

Si les courbes obtenues par mesures électriques diffèrent quelque peu de celles obtenues (figure 57) par l'application de la théorie d'HAILWOOD et HORROBIN, l'allure des courbes reste cependant très ressemblante. Notons qu'une meilleure connaissance de la constante diélectrique de l'eau liée sur le polyester permettrait une évaluation plus précise.

ETUDE DE LA CINETIQUE DE FIXATION DE L'EAU PAR MESURES ELECTRIQUES

Dans les conditions décrites précédemment, nous avons pu faire une étude qualitative de la cinétique de sorption d'eau sur les fils de polytéréphtalate d'éthylène-glycol. En effet, nous avons tracé la courbe donnant le déphasage $\Delta\phi$ en fonction du temps de contact d'un courant de gaz vecteur comportant une pression partielle connue de vapeur d'eau ; les fils emplissant le guide d'onde porte-échantillon (121).

En effectuant ces mesures cinétiques sous différentes pressions partielles d'eau, nous avons pu tracer un faisceau de courbes $\Delta\phi$ en fonction du temps (figure 73).

Nous observons, tout d'abord, une nette augmentation de $\Delta\phi$ correspondant à la fixation progressive d'eau sur les fils. Il devrait alors, théoriquement, s'établir un palier d'équilibre pour chaque pression relative P/P_o établie. En fait, le déphasage passe par un maximum puis diminue et se stabilise finalement à un palier d'équilibre bien inférieur. Or $\Delta\phi$ étant directement relié à la constante diélectrique $\varepsilon'r$ de l'échantillon, cette anomalie pourrait s'interpréter à partir de l'une ou des deux considérations suivantes :

1°) une première interprétation est d'admettre qu'au début du phénomène de sorption, une certaine quantité d'eau retenue sur les fils se trouve à l'état "libre" et que, par la suite, une partie de celle-ci diffuse lentement dans la masse du polymère pour se retrouver à l'état d' "eau liée" sur des sites actifs. En effet, à la fréquence où nous travaillons, la constante diélectrique de l' "eau liée" est nettement plus faible (de l'ordre de 5,5 (127). Cette dernière valeur est indépendante de la fréquence, car elle correspond aux contributions électroniques et atomiques de la molécule d'eau à la constante diélectrique du milieu. Le dipôle formé par la molécule d'eau sorbée se trouve rigidement fixé lorsque l'eau est "liée" et ne peut, de ce fait, tourner dans le champ électrique haute fréquence et contribuer à la constante diélectrique $\varepsilon'r$ dont la valeur ne peut ainsi qu'être très faible et indépendante de la fréquence.

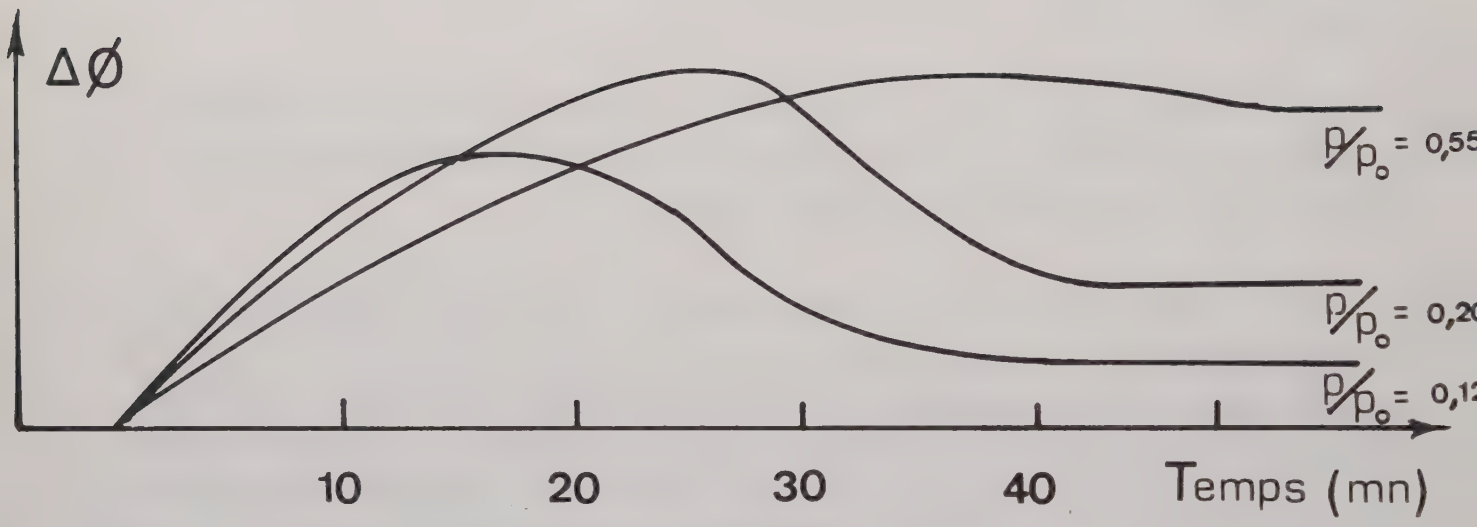


FIGURE 73

Courbes $\Delta\phi = f(t)$ résultant de la sorption d'eau par les fils de polyester à différentes pressions partielles

2°) Une deuxième interprétation du maximum observé pour la variation de la constante diélectrique en fonction du temps pourrait être que, dans un premier temps, une certaine quantité d'eau est retenue par le fil et que, dans un deuxième temps, à la suite d'un phénomène lent de relaxation du polymère, une partie de cette eau est désorbée. Pour vérifier cette deuxième hypothèse, nous avons procédé à des mesures cinétiques de sorption à l'aide d'une microbalance automatique B 60 à rééquilibrage magnétique (128). Les mesures gravimétriques effectuées ont montré effectivement que la quantité d'eau retenue par le fil passait d'abord par un maximum, diminuait lentement, puis se stabilisait au bout de 5 heures environ.

En conséquence, si une partie de l'eau retenue par le fil participe certainement à la diminution du déphasage observé en passant de l' "état libre" à l' "état lié", la contribution majeure provient d'une désorption lente d'une partie de l'eau retenue initialement par l'échantillon. Ce dernier phénomène a déjà été signalé par quelques chercheurs (129, 130) dans le cas d'une sorption rapide de soluté gonflant par certains polymères. Au début du processus de sorption, il a été en effet constaté (110) que le module de rigidité dynamique de l'adsorbant diminue rapidement jusqu'à une très faible valeur, puis augmente de nouveau lentement vers une valeur plus élevée.

La sorption d'eau par méthode chromatographique frontale étant lente et progressive, cette anomalie ne se constate pas, d'autant plus que nous détectons non pas l'eau fixée sur les éléments de fils, mais l'eau de la phase mobile. Toutefois, afin d'éviter ce stade de non équilibre certainement dû à la plastification du polymère par rapide sorption d'eau, nous avons préféré étudier la cinétique de diffusion d'eau en travaillant en désorption.

B I B L I O G R A P H I E

1 - D. MOSER
Séminaire du laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université Claude Bernard - Lyon, novembre 1971.

2 - J.M. WARD
Chem. and Ind., 1956, 34, 905

3 - A. MIYAKE
J. Polym. Sci., 1959, 38, 479

4 - G.S.Y. YETH, P.H. GEIL
J. Macromol. Sci. Phys., 1967, B1, 2, 235

5 - G. NEMOZ
Thèse, Lyon, 1973

6 - A. KELLER
J. Polym. Sci., 1955, 17, 297

7 - A. GONTHIER
Thèse, Strasbourg, 1957

8 - A. KELLER and A. O'CONNOR
Nature, 1957, 180, 1289

9 - P.H. TILL
J. Polym. Sci., 1957, 24, 301

10 - E.W. FISCHER
Zeit für Natureforschung, 1957, 12a, 753

11 - H. ZAHN une W. PIPER
Kolloid Zeitschrift, 1962, 180, 97

12 - A.M. JOLY
Thèse, Lyon, 1970

13 - N. YASHIDA, M. SATO
Kabunshi Kagaka, 1969, 26, 644

14 - O. PAJGRT et V. KALOUSKOVA
Textile Chimique, Février 1970

15 - O. GERNGROSS, K. HERMANN et W. ABITZ
Zeit. phys. Chem., 1939, 10, 371

16 - K. HESS et H. KIESSIG
Zeit. phys. Chem., 1944, 193, 196

17 - J.W.S. HEARLE
J. Polym. Sci., 1958, 28, 432

18 - W.O. STATTON,
J. Polym. Sci., 1959, 41, 143

19 - A. PETER IN
J. Polym. Sci., 1961, 9-C, 61
"Chain Folding in fibers in Man Made Fibers"
Interscience Publ. New-York, 1967

20 - R. HOSEMAN
Polymer, 1962, 3, 349

21 - K.K. MOCHERLA et J.P. BELL
J. Polym. Sci., 1973, 11, 1779

22 - I.M. WARD
Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 1406

23 - W.H. COBS et R.L. BURTON
J. Polym. Sci., 1953, 10, 273

24 - M. REDDISH
Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 459

25 - R. de P. DAUBENY, C.J. BROWN et C.W. BUNN
Proc. Roy. Soc., 1954, A 226, 531

26 - H. ZIMMERMANN, E. SCHAAF et A. SEGANOVA
Faserforschung und Textiltechnik, 1971, 22, 5, 255

27 - L.H. BUXBAUM
Angew. Chemie, 1968, 80, 225

28 - E. WIESENER,
Faserforschung und Textiltechnik, 1970, 21, 2, 61

29 - PETZOLD
Thèse KARL MARX STADT, 1959

30 - A.V. KISELEV
"Advances in Chromatography", vol. 4, J. Calvin Giodings and Roy A. Keller, Ed. 1967

31 - J.N. WILSON
J. amer. chem. Soc., 1940, 72, 1583

32 - E. WICKE
Angew. Chem., 1947, B 19, 15

33 - E. CREMER et R'MULLER
Z. Elektrochem., 1951, 55, 66

34 - S.J. GREGG et R. STOCK
"Gas Chromatography", Butterworths, Ed. London, 1958, p.90

35 - D. WEISS
J. chem. Soc., 1943, 297

36 - E. GLUECKAUF
Nature, 1945, 156, 748
Nature, 1947, 160, 301

37 - J. de VAULT
J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 532

38 - A. SAINT-YRIEIX
Bul. Soc. Chim., 1965, 3407

39 - G. EDEL et B. CHABERT
C.R.Acad. Sci., série C, 1968, 267, 54
C.R.Acad. Sci., série C, 1969, 268, 226

40 - G. EDEL, B. CHABERT et J. CHAUCHARD,
Bull. I.T.F., 1970, 146, 13
Bull. I.T.F., 1970, 148, 379

41 - J. CHAUCHARD, B. CHABERT, H. ETIENNE et J.P. SOULIER
Ann. Chim., 1972, 7, 103

42 - Z. ROGINSKII, M.N. YANOSKII, Lu PEI-CHJAN, G.A. GASIEV,
G.M. JABROVA, B.M. KADEMATSI et V.V. BRAJINIKOV,
Doklady Akademmi Nauk., 1960, 133, 878

43 - F. FIGUERAS-ROCA, L. de MOURGUES et Y. TRAMBOUZE
Bull. Soc. Chim., 1967, 69

44 - C. DANEYROLLE
Thèse, Lyon, 1970

45 - J.J. Van DEEMTER, F.J. ZUIDERWEG, A. KLINKENBERG
Chem. Eng. Sci., 1956, 5, 271

46 - W.J. de WET et V. PRETORIUS
Anal. Chem., 1958, 30, 325

47 - A. SAINT-YPIEIX
Bul . Soc. chim., 1965, 3407

48 - E. GLUECKAUF
J. chem. Soc., 1947, 1302, 3208

49 - J.P.K. HUBER et A.I.M. KEULEMANS
"Gas Chromatography" Butterworths Ed. London, 1962, 26

50 - E. CREMER, Angew. Chem., 1961, 73 13451
Angew. Chem., 1961, 73, 13451

51 - A.V. KISELEV et Ya. I. YASHIN
"La Chromatographie gaz-solide" Masson et Cie Ed.,1969,p.119 à 132

52 - J.R. CONDER in "Progress in gas chromatography",
J.H. PURNELL, Ed. Interscience Publishers, 1968,vol.6,P.209 à 270

53 - F. GLUECKAUF
Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 34

54 - J. SEYTRE, J. MAY et G. VALLET
J. Chim. Phys., 1972, 69, 959

55 - J. CHABERT
Centre de Techerche de textile de Mulhouse, communication privé

56 - R.M. BARRER
''Diffusion in and through Solids", Cambridge Univ. Press., 1941, p. 17

57 - F.A. LONG et L.J. THOMPSON
J. Polym. Sci., 1955, 15, 413

58 - J. CRANK
"Mathematics of Diffusion" Clarendon Press, Oxford, 1967

59 - J. CRANK and G.S. PARK
''Diffusion in Polymers", Academic Press, London, 1968

60 - FRENSDORFF
J. Polym. Sci., 1964, A-2, 341

61 - ALISOHOEV, BEREZKIN et MEL'NIKOVA
Russ. J. Phys. Chem., 1965, 39, 1057

62 - O. SMIDSROD et J.E. GUILLET
Macromolécules, 1969, 2, 272

63 - A. LAVOIE et J.E. GUILLET
Macromolécules, 1969, 2, 443

64 - S. NAKAMURA, S. SHINDO et K. MARSUZAKI
J. Polym. Sci., 1971, B9, 591

65 - J. SERPINET, C. DANEYROLLE, M. TROCCAZ et C. EYRAUD
C.R.Acad. Sc., série C, 1971, 273, 1290

66 - M. CHAVANNE,
Thèse, C.N.A.M., Lyon, 1971

67 - M. CHAVANNE, B. CHABERT, G. EDEL, J.P. SOULIER
Bull. Sci. I.T.F., 1972, 2, 117

68 - K. ATEYA, B. CHABERT, J. CHAUCHARD et G. EDEL
C.R.Acad. Sc., série C, 1972, 2, 117

69 - B. CHABERT, J. CHAUCHARD, G. EDEL et J.P. SOULIER
European Polym., J., 1973, V.9, 993

70 - P. PACAULT
"Elements de Thermodynamique statistique ", Masson et Cie Ed. Paris, 1963

71 - M. DIEMIAZ
Thèse C.N.A.M., Lyon, 1973

72 - I.M. WARD
Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 648

73 - K.H. ILLERS et H. BREUER, J
J. Coll. Sc., 1963, 18, 1

74 - J.H. DUMBLETON et C. MURAYAMA
Kolloid Z.u.Z. Polymère, 1967, 220, 41

75 - M. TAKANAYAJI, M. YOSHINO et S. MINAMI
J. Polym. Sci., 1962, 61, 171

76 - H.G. KILIAN, H. HALBOTH et E. JENCKEL
Kolloid Z., 1960, 172, 166

77 - R. HOSEMAN,
J. Polym. Sci., 1967, C 20, 1

78 - A. TOBOLSKY et H.F. MARK
"Polymer Science and Materials"
Wiley Interscience, Ed. New-York, 1971

79 - BOYER
J. Polym. Sci., 1966, C 14, 3

80 - E. ITO, R. MATAKEYANA, A. YOKANA, M. KANATOUNA et S. OKAJIMA
Kagayo Kagohu Zasshu, 1969, 72, 2318

81 - I. ITO, S. OKAJIMA et F. SHIBATA
J. appl. Polym. Sci., 1970, 14, 551

82 - H. KANETSUNA et K. MEADA
Bul. Text. Research Inst., 1968, 85, 9

83 - J.W.S. HEARLE et GREER
Textile Progress, 1970, 2 n° 4

84 - J.H. KUMBLETON, J.P. BELL et T. MURAYAMA
J. appl. Polym. Sci., 1968, 12, 2491

85 - J.W.S. HEARLE et L.W.C. MILES
"The Setting of Fibre and Fabrics", 1971, Merrow Publishing Co.Ed.

86 - J.H. HILDEBRAND et R.M. SCOTT
Dover Publications Inc. New-York, 1964

87 - P.A. SMALL
J. appl. Chem., 1953, 3, 71

88 - E.L. LAWTON et D.M. CATES
J. appl. Polym. Sci., 1969, 13, 899

89 - J.H. LEMONS et S.K. KAKAR et D.M. CATES
Am. Dyestuff. vap. 1966 - 76

90 - M.I. KASHMIRI et R.P. SHELOON
Polymers Letters 1968, 6, 45

91 - A.BONDI et D.J.SIMKIN A.I. Ch.E. Journal 1957, 3, 473-479

92 - A.B. LITTELWOOD "Gas Chromatography",
Butterworths Ed. London, 1968

93 - A.J.B. CRUICKSHAND, M.L. WINDSOR et C.L. YOUNG,
Proc. Roy. Soc. 1967, 259

94 - HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS
The Chemical Rubber, C.V. 1970

95 - J.A. RIDDICK et W.B. BUNGER
Techniques of Chemistry, Vol II, Wiley Interscience

96 - P.E. PORTER, C.H. DEAL et F.H. STRUSS
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2999

97 - S.H. LANGER et J.H. PURNELL
J. phys. Chem., 1966, 70, n° 3, 904

98 - S. THIBAULT, J. AMOUROUX et J. TALBOT
Bull. Soc. Chim., 1968, 1319

99 - L.D. BELJAKOVA, A.V. KISELEV et N.B. KUVALEVA
Bull. Soc. Chim., 1967, 285

100 - KIPPING et WINTER, Nature, 1965, 205, 1002
Nature, 1965, 205, 1002

101 - E. COTTEROT, C. RIECKERT, C. DANEYROLLE et C. EYRAUD
Chimie et Industrie, Génie Chimique, 1970, Vol.103 n°16, 2035

102 - S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER
J. amer. chem. Soc., 1939, 60, 309

103 - S.J. GREGG et K.S.W. SING
"Adsorption Surface Area and Porosity" Academic Press.
Ed. New-York., 1907

104 - D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL
"Chemisorption" Butterworth Ed. London, 1964.

105 - A.J. HAILWOOD et S. HORROBIN
Trans Faraday Soc., 1946, 42-B, 84

106 - J. CHABERT
Thèse Paris, Juin 1966

107 - P. VIALLIER
Thèse Lyon, Mai, 1970

108 - A.V. HILL
Proc. Roy. Soc., 1928, B.104, 39

109 - B. OLOPSSON
J. chem. Phys., 1958, 55, 285

110 - R. Mc. GREGOR
J. Soc. Dyers Colour., 1965, 81, 429

111 - B. CHABERT, J.CHAUCHARD et G. EDEL
C. R. Acad. Sci., série C, 1970, 271, 38

112 - J.F. QUINSON, B. CHABERT, J. CHAUCHARD, J.P. SOULIER et G. EDEL
Bull. Sci. I.T.F., 1973, 2, n° 5, 1

113 - J. CHABERT et M. PETER
Bull. I.T.F., 1970, 148, 419

114 - J.L. PETIT, L. SICARD et L. EYRAUD
C. R. Acad. Sci., 1961, 252 - 1740

115 - M. ESCOUBES, J.F. QUINSON, J. GIELLY et M. MURAT
Bull. Soc. Chim., 1972, 1689

116 - J.F. QUINSON, M. ESCOUBES, J. CHAUCHARD, B. CHABERT et J.P.SOULIER
J. Chim. phys., 1972, 69, 1143

117 - P. CHICHE
J. Chim. phys., 1962, 49-50, 375

118 - M. LAFITTE, J. ROUQUEROL
Bull. Soc. chim., Colloque Mulhouse, Octobre 1969

119 - M.M. ALIGHAM, C.M. GILES et N.E. NEUSTADER
Discussions Faraday Soc., 1954, p.16

120 - A.J.B. CRUICKSHAND, M.L. WINDSOR et C.L. YOUNG
Proc. Roy. Soc., 1966, 259-270 et 271-287

121 - K.M.' BAYE, J.P. PELLISSIER, J. CHAUCHARD, B. CHABERT et J.P. SOULIER
J. Chim. phys., 1972, 10, 1425

122 - K.M.' BAYE,
Thèse 3ème cycle, Lyon 1972

123 - J.P. PELISSIER
Thèse 3ème cycle, Lyon 1965

124 - J. KIRWOOD
J. Chem. Phys., 1939, 11, 911

125 - H. FROHLICH
"Theory of Dielectrics" Clarendon Press, Oxford, 1949

126 - J. POWLES
Trans Faraday Soc., 1955, 51

127 - C.H. COLLIE, J.B. HASTED et D.M. RITSON
Proc. Phys. Soc., 1948, 60

128 - J.F. QUINSON
Laboratoire de Chimie Appliquée, Université Claude Bernard Lyon - Communication privée

129 - P. NORDON, B.M' Mac KAY, J.G. DOWNES et G.B. Mac MAHON
Text. Res. J., 1960, 30, 761

130 - B.M. Mac KAY et J.G. DOWNES
J. Appl. Polym. Sci., 1959, 2, 32

131 - Compte Rendu des journées internationales d'études sur les fils texturés, Bulletin des Soies et Soieries, Lyon, Décembre 19

Vu,

Les membres du jury :

C.EYRAUD

J.GAUTHIER

G.VALLET

P.ROCHAS

B.CHABERT

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.

de Chimie et Biochimie

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 28 juin 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN